

PROCESSING COPY

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

S-E-C-R-E-T

25X1

COUNTRY USSR

REPORT

SUBJECT Soviet Metallurgical Publications

DATE DISTR. 11 January 1957

NO. PAGES 1

REQUIREMENT NO. RD

REFERENCES

25X1

DATE OF INFO.

PLACE & DATE ACQ.

25X1

Available [redacted] are the following unclassified Soviet metallurgical publications, in Russian:

- a. Soveshchaniye po eksperimentalnoy tekhnike i metodam vysokotemperaturnykh issledovaniy (Kratkoye soderzhanie dokladov) (Conference for Experimental Techniques and Method of High Temperature Research, Summary of Papers); USSR Academy of Sciences, Institute of Metallurgy i/n Baykov, Commission for the Physicochemical Basis of Steel Production; Moscow, 1956. [redacted] 25X1
- b. Fiziko-khimicheskiye osnovy raskisleniya stali (Physicochemical Basis of the Reduction of Steel), A.M. Samarin; Academy of Sciences, Institute of Metallurgy, Moscow, 1956.

25X1

S-E-C-R-E-T

25X1

STATE	X	ARMY	X	NAVY	X	AIR	X	FBI		AEC									
(Note: Washington distribution indicated by "X"; Field distribution by "#".)																			

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ ИМЕНИ А. А. БАЙКОВА
КОМИССИЯ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ
ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

СОВЕЩАНИЕ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ
И МЕТОДАМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДОВ)



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА - 1956

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ ИМЕНИ А. А. БАЙКОВА
КОМИССИЯ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ
ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

СОВЕЩАНИЕ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ
И МЕТОДАМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДОКЛАДОВ)



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА-1956

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ

Е. Ф. Петрова и Л. А. Шварцман
(ЦНИИЧермет)

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В γ -ЖЕЛЕЗЕ

Знание величин и характера сил связи в твердых металлических растворах важно для оценки прочностных свойств сплавов.

Применение термодинамики позволяет, не прибегая к каким-либо модельным предположениям, количественно определять эти силы на основании непосредственных измерений параметров, характеризующих химические равновесия с участием твердых растворов.

В работе предложен экспериментальный метод определения термодинамической активности углерода, растворенного в γ -железе. Величина термодинамической активности компонента является мерой сил его связи с раствором.

Разработанный метод основан на изучении равновесия смесей окиси углерода и углекислого газа с углеродом, находящимся в твердом растворе. Использование замкнутого циркуляционного контура и точное измерение малого парциального давления углекислого газа позволяют в принципе избежать определений содержания углерода в металле при помощи химического анализа. Преимущества метода сводятся к большей простоте и производительности по сравнению с применявшимися ранее.

При помощи вакуумной установки, построенной для осуществления этого метода, было выполнено исследование влияния легирующих элементов — металлов переходной группы: титана, ванадия, хрома и марганца на термодинамическую активность углерода, растворенного в γ -железе.

Полученные данные показывают, что все эти элементы заметно уменьшают активность растворенного углерода по сравнению с его активностью в нелегированном железе. Такое уменьшение термодинамической активности эквивалентно возрастанию сил связи между атомами углерода и твердым раствором и указывает на увеличение энергии решетки сплава в целом. Оно, очевидно, обусловлено наличием специфического химического взаимодействия между металлами переходной группы, расположенными в периодической системе левее железа, и углеродом.

Наибольшее понижение термодинамической активности углерода наблюдалось в случае введения в железо титана и наименьшее — марганца.

Найденное влияние переходных элементов истолковано с точки зрения представлений о положении этих элементов в периодической системе и разной степени заполнения электронами d -уровней в атомах переходных элементов.

И. И. Корнилов

(Институт металлургии АН СССР)

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Железо и его сплавы известны с давних времен. Описаны составы и строение так называемого самородного и метеоритного железа.

Вещественный состав железа и сложных его сплавов определяется химическим анализом суммарного содержания элементов. При таком элементарном анализе не удается установить характер распределения этих элементов в теле металла и их роль в изменении строения и свойств сплавов.

Наиболее интересен и важен вопрос о характере взаимодействия элементов периодической системы с железом,

а также выводы об относительном влиянии этих элементов на равновесие, структуру и свойства железных систем.

Исходя из общих принципов химического взаимодействия элементов с железом и учитывая большое разнообразие сплавов и простых, неорганических соединений переменного и постоянного составов, элементы периодической системы можно разделить на следующие группы:

- 1) элементы, образующие твердые растворы;
- 2) элементы, образующие металлические соединения;
- 3) элементы, образующие ионные соединения;
- 4) элементы, не способные к взаимодействию.

Путем анализа большого экспериментального материала, характеризующего взаимодействие элементов периодической системы с железом, можно выделить эти четыре группы элементов в таблице Менделеева и подсчитать общее число элементов в каждой группе.

Подобная классификация элементов по группам взаимодействия позволяет выделить максимальное число элементов, способных взаимодействовать с железом.

Рассмотрена классификация элементов, образующих твердые растворы (непрерывные и ограниченные) и металлические соединения, и освещены вопросы выбора элементов для создания многокомпонентных систем на основе железа и их исследования.

Сообщаются методы исследования подобных многокомпонентных систем с вовлечением 5—12 и более компонентов путем сведения сложных многокомпонентных реакций образования твердых растворов и соединений к сравнительно простым реакциям и равновесиям между ограниченным числом фаз.

Предложены методы геометрического изображения подобных многокомпонентных реакций и равновесий и изучения природы и составов образующихся фаз. Рассмотрены примеры из области сложнелегированных сталей.

П. Я. Сальдау

(Ленинградский горный институт)

ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ИЗ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ ОКСИДОВ

Излагаются результаты определения температур плавления высокоогнеупорных оксидов при помощи кислородно-ацетиленового пламени. Описывается печь для нагрева огнеупорных пирамид и конусов, температуру которых измеряли оптическим пирометром. Таким способом установлены диаграммы плавности системы $ZrO_2 - MgO$. Подробно разбирается исследование системы $ZrO_2 - MgO - Al_2O_3$, в результате которого найдена область составов с температурой плавления выше 2200° .

Разбираются результаты изучения системы $ZrO_2 - MgO - CaO$, в которой обнаружено существование твердых растворов кубической модификации; богатых ZrO_2 (до 80–95% мол.), с температурой плавления $2500 - 2600^\circ$. В системе $MgO - Cr_2O_3 - ZrO_2$ найдена область с температурой плавления $2200 - 2600^\circ$.

С. И. Филиппов

(Московский институт стали)

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ СТАЛИ

Закономерности кинетики и механизма обезуглероживания стали имеют большое значение для совершенствования технологии сталеплавильных процессов. Несмотря на значительное число работ, выполненных в производственных условиях, область кинетики сталеплавильных процессов остается недостаточно изученной.

Предложенные кинетические уравнения и количественные соотношения опираются на закон действующих масс и остаются в рамках химической кинетики.

Однако процесс обезуглероживания стали развивается в сложной системе при сочетании значительного числа отдельных стадий. Лимитирующее звено изучаемого процесса установлено экспериментальным путем при воздействии окислительной атмосферы на расплав.

Ход процесса окисления растворенного в металле углерода изучали манометрическим методом. Полученные данные подчиняются кинетическому уравнению, справедливому для диффузии области реагирования.

До определенной критической концентрации углерода в металле скорость обезуглероживания не зависит непосредственно от состава ванны. Основным лимитирующим звеном процесса оказывается подача кислорода к реакционной зоне. Найденные кинетические соотношения выражают частный случай общих закономерностей, выведенных для условий торможения процесса переносом кислорода.

Кинетические уравнения хорошо согласуются с данными опыта, позволяют объяснить производственные факты и предвидеть способы интенсификации процесса обезуглероживания стали.

В. В. Аверин, А. Ю. Поляков и А. М. Самарин
(Институт металлургии АН СССР)

РАСТВОРИМОСТЬ И АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖИДКИХ ЖЕЛЕЗЕ, НИКЕЛЕ И КОБАЛЬТЕ И ИХ СПЛАВАХ

Выполненные ранее исследования влияния третьего компонента на растворимость и активность кислорода в жидком железе преимущественно ограничивались изучением влияния элементов-раскислителей при невысоких концентрациях в расплаве.

Отдельными работами по системам железо — хром, железо — никель и железо — фосфор установлено, что растворимость кислорода проходит через минимум при некоторой концентрации добавляемого к железу элемента. Поэтому представляет большой интерес исследование растворимости и активности кислорода в высоколегированных сплавах.

При отсутствии систематических данных по подобным системам естественно начать изучение их со сплавов металлов, обладающих близкими свойствами.

В качестве такой системы была избрана система железо — кобальт — никель.

Методика исследования принципиально не отличалась от ранее использованной при изучении растворимости и активности кислорода в жидком железе. Было изучено термодинамическое поведение кислорода в чистых компонентах системы, а также в двойных сплавах.

Установлено, что в жидких сплавах кобальта и никеля, имеющих в твердом состоянии кубическую гранецентрированную решетку, повышение содержания никеля в сплаве сопровождается повышением растворимости кислорода.

В жидких сплавах железа с никелем и кобальтом, обладающих различным строением кристаллической решетки, подтвержден характер ранее установленной зависимости растворимости кислорода от состава сплава.

Н. А. Ватолин и О. А. Есин

(Институт металлургии Уральского филиала АН СССР)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ УГЛЕРОДА В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

В сообщении рассмотрено влияние фосфора, хрома, марганца, серы и ванадия на растворимость углерода в жидком железе, а также влияние кремния на растворимость углерода в марганце и феррохроме.

Исходные вещества (синтетический чугун и ферросплавы) загружались в графитовый тигель и насыщались углеродом путем выдержки под слоем угля. Через 40—60 мин. расплав выливался в изложницу. Температура измерялась оптическим пирометром.

Изучена растворимость углерода в расплавах, содержащих до 23% P, 27,5% Cr, 76,5% Mn, 16,7% V, при температуре 1450°; в расплавах Fe—S, содержащих до 0,71% S, при температуре 1250°.

Наблюдаемые закономерности по влиянию природы и концентрации элементов, а также по влиянию температуры качественно объяснены при помощи теории регулярных растворов.

В. Н. Шихов и О. А. Есин

(Саратовский политехнический институт)

МЕТОДИКА ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА СО ШЛАКОМ

Основными причинами, затрудняющими изучение кинетики взаимодействия системы шлак—металл, являются: большая скорость реакций при высоких температурах, низкая стойкость тиглей и малая точность химического анализа.

Применение радиоактивных индикаторов дает ряд преимуществ. К ним относятся: высокая чувствительность, большая точность (до $5 \cdot 10^{-6}\%$) и сравнительная быстрая анализа.

Экспериментальная установка, примененная авторами, представляет собой герметичную печь сопротивления с графитовым нагревателем высотой 250 мм. Путем экранировки, а также регулировкой подводимой мощности и охлаждающей воды создавалась изотермическая зона высотой 110—120 мм с колебаниями температуры 15—20°.

Опыты проводились в атмосфере очищенного азота. В качестве металла использовалось железо, содержащее 0,04% C, следы Mn, 0,06% Si, 0,003% P и 0,005% S. Шлаки получались синтетически из окислов Fe_2O_3 , CaO, Al_2O_3 , BaO, MgO и SiO_2 . Пробы весом 30—50 мг отбирались намораживанием на железный стержень до 10 раз за один опыт.

Тигельки из плавленого магнезита применялись специальной конструкции в виде двух сообщающихся сосудов, что давало возможность получить очень малую поверхность взаимодействия шлак—металл (до 0,02 см^2), работать с очень малыми добавками, содержащими радиоактивный изотоп (0,005—0,02 г), и вводить их в любую фазу. Кроме того, такая форма тигля давала возможность изучить влияние высоты шлакового слоя на кинетику процесса.

Радиоактивной присадкой в металл в случае изучения дефосфорации служил феррофосфор, полученный путем растворения активного и неактивного фосфора в азотной кислоте и смешиванием этого раствора с раствором

щавелевозакисного железа, с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением водородом.

В случае изучения кинетики обессеривания применялся порошок сернистого железа, полученный смешиванием растворов активного и неактивного Na_2S с нужным количеством FeCl_2 и с последующей фильтрацией и сушкой.

В шлак активный фосфор вводился в виде заранее приготовленного синтетического шлака с известной активностью. Активность изотопов измеряли различными трубками в основном на порошкообразных образцах (в растворах активность подсчитывалась только для контроля).

Вводились поправки на разрешающее время счетчика, статистическую ошибку, естественный распад, фон и ошибки, связанные с приготовлением пробы.

Надежность описанной методики подтверждена сопоставлениями с результатами других исследований.

А. И. Холодов и Г. В. Мусорин

(Уральский политехнический институт)

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

Определение скорости разливки стали по секундомеру страдает рядом недостатков. Предлагаемый прибор измеряет скорость разливки по скорости изменения электросопротивления никромовой проволоочки, опущенной в изложницу при заполнении ее жидкой сталью.

Нихромовая проволоочка включена в электрическую схему измерительного моста сопротивления и является плечом моста. При разбалансировке моста вследствие изменения сопротивления проволоочки включается электромотор, перемещающий подвижной контакт на реохорде другого плеча сопротивления до уравнивания произошедшего изменения сопротивления проволоочки. Мотор одновременно вращает тахогенератор, к которому подключен вольтметр. Показания вольтметра, будучи пропорциональными изменению сопротивления проволоочки, определяют скорость подъема металла в изложнице.

Прибор выполнен в переносном портативном футляре.

При помощи данного аппарата измеряли скорость разливки сифоном 6-тонных слитков. Предлагается принципиальная схема автоматизации разливки.

**Н. Г. Богданова, П. Л. Грузин,
Г. И. Ермолаев и И. Д. Никулинский**
(Кузнецкий металлургический комбинат)

ИЗУЧЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ МЕТАЛЛА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧАХ РАЗЛИЧНОЙ ЕМКОСТИ

ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Изотоп Co^{60} вводили в ванну печи через среднее или крайнее окно мартеновской печи. Через определенные интервалы времени отбирали пробы металла из всех окон, а также при разливке и из готового проката. В пробах просчитывали активность. Установлено, что в период дефосфорации перемешивание ванны достигается на печах емкостью 25 т через 10—15 мин., а на печах емкостью 190 и 380 т через 25—30 мин. В период кипения в печах емкостью 190 т металл перемешивается в течение 20—40 мин., а в печах емкостью 370 т — за 40—45 мин. К моменту раскисления ванна всюду была однородной. Рекомендуется продолжительность периода кипения в больших печах ограничить 45 мин.

При раскислении рядовых марок стали ферросилицием и силикомарганцем равновесный состав ванны достигается через 10—20 мин. При выплавке хромистых сталей после введения феррохрома металл становится, очевидно, более вязким и перемешивание металла происходит слабо. Выравнивание состава плавки происходит лишь при выпуске стали в ковш.

Перемешивание ванны стальной мешалкой или вдуванием сжатого воздуха в течение 20—30 мин. ускоряет усреднение состава ванны.

Перемешивание металла происходит вследствие макроскопического движения металла в турбулентных и конвекционных потоках, обладающих скоростями до 1—5 м/мин. Приведены методы расчета коэффициентов турбулентной диффузии и их номограммы для различных печей. Для печей емкостью 190 и 370 т коэффициент

турбулентной диффузии равен соответственно: 500 и 430 $\text{см}^2/\text{сек}$. Интенсивность движения металла в печах емкостью 25 т меньше, чем в печах емкостью 190 и 370 т. В период раскисления металла движется в два раза интенсивнее, чем в период чистого кипения. Поток металла в верхних слоях ванны движется вдоль печи от середины к краям, где происходит рассеивание спокойно двигавшихся струй и превращение движения в турбулентное, охватывающее всю массу металла. Перемешивание металла в ковше происходит быстро, за исключением металла, легированного в ковше ферросилицием.

Изучали растворение феррохрома в стальной ванне. Порция феррохрома в кусках весом 10—20 кг растворяется через 5—11 мин., но только при выпуске стали в ковш происходит окончательное выравнивание состава металла. Рекомендуется сократить бесполезное для равномерного распределения хрома по ванне время выдержки после введения феррохрома до 10—15 мин. вместо 30 мин., а при употреблении феррохрома в кусках весом 10 кг до 5 мин. Опытные плавки, проведенные по новой технологии, по качеству стали ничем не отличаются от обычных плавков.

Установлено, что в кислой мартеновской печи неправильная корректировка состава ванны по отобраным пробам приводила к браку. Состав проб из-за неравномерного распределения элементов в жидкой ванне не соответствовал среднему составу стальной ванны.

После 4-минутного перемешивания ванны шомполами или 1,5—2-минутного перемешивания специальной мешалкой состав ванны полностью выравнивался и плавка шла нормально.

А. Г. Колесник и В. Н. Маслова
(ЦЗЛ Кузнецкого металлургического комбината)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ УТЕПЛЯЮЩИХ ЗАСЫПОК В ТЕЛО СЛИТКА ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для изучения проникновения утепляющих засыпок в тело слитка в них вводили радиоактивный изотоп и после прокатки отбирали пробы от готового сорта рельсо-

вой и малоуглеродистой стали марки 10Т для исследования радиометрическим, радиографическим и другими методами.

В качестве радиоактивных индикаторов применяли P^{32} , Co^{60} , Fe^{59} , Ca^{45} и S^{35} , которые были растворены в виде тех или иных химических соединений. Утепляющую засыпку смачивали одним из растворов, перемешивали, помещали в бумажные пакеты и после высушивания давали в утеплитель на зеркало металла.

В зависимости от времени, в течение которого слитки находились в спокойном состоянии, они разбиты на три группы. Для первой группы выдержка состава после наполнения составляла 1 ч. 15 м.—1 ч. 35 м., для второй 1 ч.—1 ч. 15 м. и для третьей 23—45 мин.

При проведении опытов с трубной сталью оказалось, что при утеплении слитков сажей активность обнаружена на большей глубине, чем при утеплении шамотом и люнкеритом. Слитки второй группы при применении для засыпки сажи имели активность, которую часто обнаруживали на горизонте 50% высоты слитка и в некоторых случаях на горизонте 62% высоты слитка. Нижним горизонтом для люнкерита является 30%. В слитках, утепленных шамотом, активность встречена на горизонтах 38—47%.

Опыты с рельсовой сталью подтвердили эти данные. Кроме того, эти опыты показали, что наличие активности в пробах зависит и от времени выдержки слитков в спокойном состоянии.

В слитках с малой выдержкой активность падает прямо пропорционально высоте слитка, а в слитках с выдержкой более 1 часа наблюдается более резкое падение в первых пробах от прибыли, а затем замедление этого падения.

Рельсовая сталь имела удовлетворительную макроструктуру при всех материалах засыпки и лучшую при применении шамота. Макроструктура трубной стали при засыпке сажей и шамотом оказалась почти одинаковой, но при засыпке шамотом сталь несколько лучше по общей пористости.

Положительная ликвация углерода в рельсах не превышает 2% по сравнению со среднеслиточным содержанием при применении любой из утепляющих засыпок.

Ликвация серы и фосфора не зависит от вида утепляющей засыпки.

В головных пробах трубной стали марки 10Т ликвация углерода более значительна и зависит от материала засыпки.

В результате работы установлена целесообразность применения шамотного порошка в качестве утепляющей засыпки для малоуглеродистой стали. Для высокоуглеродистой стали приемлемо и применение саж.

Е. С. Калинин и А. М. Самарин
(Московский институт стали им. Н. В. Сталина)

ВЛИЯНИЕ СИФОННОГО ПРИПАСА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ШАРИКОПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Огнеупорные изделия сифонного припаса могут быть источником загрязнения стали неметаллическими включениями. Представляет интерес изучение огнеупоров, способствующих получению шарикоподшипниковой стали повышенного качества.

Были испытаны шамотные, каолиновые, высокоглиноземистые и графито-шамотные сифонные изделия, «меченные» радиоактивным изотопом Ca^{45} . Сталь выплавляли в электрических печах с основной футеровкой и разливали в слитки весом 485 кг.

Исследование радиометрическим методом выделенных из стали неметаллических включений в сочетании с обычными методами исследования качества металла показало, что все виды испытанных огнеупоров практически одинаково влияют на качество стали. Доля неметаллических включений, образовавшихся в результате взаимодействия стали с огнеупорами сифонного припаса, очень мала по сравнению с их общим содержанием, определенным методом электролитического растворения. Ее значение колеблется от 0 до 1% и составляет в среднем 0,13% для всех испытанных огнеупоров.

Общее содержание неметаллических включений и содержание экзогенных включений рассматриваемого происхождения не изменяется в процессе разлива стали по изложницам и одинаково как в средней, так и верхней (подприбыльной) части слитков.

Между долей экзогенных включений и значением среднего балла по оксидам существует прямая связь, т. е. в результате разрушения огнеупоров сифонного припаса образуются крупные включения.

Повышение температуры разлива от 1570 до 1590° сопровождалось понижением качества шарикоподшипниковой стали опытных плавов.

М. И. Гольдштейн, И. Е. Болотов и П. В. Склюев
(Уральский институт черных металлов)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В СТАЛЬНОМ СЛИТКЕ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

В индукционной печи емкостью 40 кг выплавляли среднеуглеродистую легированную сталь, в конце плавки вводили изотоп необходимого элемента (C^{14} , P^{32} , S^{35}). Сталь разливали на два слитка по 16 кг, один слиток отливали в чугунную изложницу, второй слиток остывал в тигле печи.

Из исследуемых зон кристаллизации слитка вырезали образцы для автордиографии.

Полученные негативы автордиограмм фотометрировали с целью установления количественной оценки дендритной неоднородности.

Установлено, что степень дендритной неоднородности для углерода составляет 1,23—1,90, а для фосфора 1,41—1,83; сера не содержится в осях дендритов, а находится в виде сульфидов в межосном пространстве; практически она не растворяется в твердом металле.

В промышленных условиях изучали дендритную ликвацию фосфора и серы на слитках весом 7,4 т. Изотопы вводили в изложницу после наполнения ее жидкой сталью наполовину. Установлена ликвация фосфора во всех зонах слитка. В нижней части слитка по сравнению с верхней частью дендритная ликвация фосфора выражена сильнее. Обнаружено, что в нижней части слитка вблизи его поверхности существуют области, обогащенные серой и имеющие пониженное содержание фосфора. Дендритная ликвация по сечению слитка везде одинакова.

Л. Н. Карагинцева

(Кузнецкий металлургический комбинат)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ШАРИКОПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ
ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ**

Применением метода меченых атомов (радиометрии и радиографии) в сочетании с обычными методами исследования изучено влияние шамотных огнеупорных материалов футеровки ковша, жолоба и сифонного припаса на загрязнение шарикоподшипниковой стали неметаллическими включениями.

В результате опытов, проведенных с использованием промышленных печей емкостью 30—40 т, установлено, что доля неметаллических включений, образовавшихся в результате разрушения футеровки ковша, не превышает 1,6%, а у неметаллических включений, образовавшихся в результате разрушения огнеупоров сифонного припаса, она и того меньше. Влияния жолоба на содержание неметаллических включений не обнаружено.

Неметаллические включения, образовавшиеся в результате разрушения огнеупоров, распределены в слитке без какой-либо закономерности. Это, как правило, крупные включения, имеющие разную форму. Встречаются включения как глобулярной, так и вытянутой формы.

Доля экзогенных включений, образовавшихся за счет огнеупоров в процессе выпуска и разлива шарикоподшипниковой стали, составляет 10^{-5} — $10^{-7}\%$ от веса металла.

Р. Е. Рыбчинский и М. И. Меньшиков

(Научно-исследовательский вакуумный институт)

**МАСС-СПЕКТРОМЕТР МАГ-3 ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО АНАЛИЗА
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Авторами сконструирован масс-спектрометрический газоанализатор МАГ-3. При проверке установлена возможность его применения для решения ряда аналитических задач органической химии.

Значительный интерес может представить применение этого прибора для металлургических целей.

Разработанный масс-спектрометр предназначен для непрерывного контроля состава газа, а также для типовых анализов газовых смесей.

При конструировании прибора основной трудностью явилось создание стабильного ионного источника, что является особенно важным при проведении непрерывного контроля газовой смеси. Длительные поисковые работы привели к созданию широкощелевого источника. Этот источник по стабильности работы превзошел все существующие.

Описываемый масс-спектрометр позволяет измерять парциальные давления компонентов газовой смеси с чувствительностью до 10^6 делений на 1 рт. ст.

Недостатком широкощелевого источника является меньшая по сравнению с обычным разрешающая способность, которая при радиусе 80 мм составляет около 50.

Диапазон измерений прибора (12—100) вполне достаточен для решения большого количества практических задач.

Для анализа смесей, содержащих более легкие газы, наиболее перспективно применение второго коллектора. В этом случае один коллектор будет работать в области малых масс, другой — в области больших масс.

Прибор является перспективным для проведения газового микроанализа, так как позволяет производить анализ с 1—5 мм³ анализируемой смеси.

Наличие кнопочного переключателя с одного компонента на другие позволяет анализировать нестационарный поток газовой смеси.

В приборе применен шеститочечный потенциометр ЭПП-09, который позволяет производить запись с периодом следования позиций 30, 60 и 120 сек. при записи шести компонентов.

В случае необходимости прибор может быть переделан под двенадцатиточечный самописец; период позиций в этом случае удваивается.

Анализируемая смесь впускается в прибор через специальный игольчатый вентиль. Если необходимо повысить точность анализа, выпускаемую смесь следует предварительно разредить до давления 5—10 мм рт. ст.

А. М. Григорьев

(Научно-исследовательский вакуумный институт)

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ

В настоящее время известны манометры следующих типов для измерения низких давлений.

1. Статические деформационные манометры, реагирующие непосредственно на изменение давления газа. Нижним порогом являются давления в несколько миллиметров ртутного столба.

2. Статические жидкостные манометры с диапазоном измерений от нескольких мм до 10^{-5} мм рт. ст.

3. Вязкостные динамические манометры, реагирующие на изменение внутреннего трения газа. Они могут измерять давления 10^{-5} — 10^{-1} мм рт. ст.

4. Радиометрические манометры, действие которых основано на переносе количества движения молекулами газа от горячей поверхности к холодной. Обычный диапазон их 10^{-3} — 10^{-6} мм рт. ст.

5. Тепловые манометры, работа которых обусловлена зависимостью теплопередачи в разреженных газах от давления. Эти манометры широко используются в промышленности и лабораторной практике. Рабочий диапазон 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст.

6. Ионизационные манометры, в которых используется эффект ионизации газа электронами, испускаемыми катодом. Эти манометры наиболее употребительны для измерения низких давлений (10^{-3} — 10^{-7} мм рт. ст.).

7. Магнитные электроразрядные манометры, в которых мерой давления служит ток разряда, возникающего между электродами манометра, находящегося в магнитном поле. Диапазон манометра 10^{-3} — 10^{-6} мм рт. ст.

8. Радиоактивные ионизационные манометры, в которых мерой давления служит ток ионизации газа α -частицами, испускаемыми радиоактивным веществом. Диапазон манометра 10^{-4} — 100 мм рт. ст.

Особое внимание в докладе уделено описанию приборов, перечисленных в п. 5—7.

Д. Я. Свет и Е. С. Липин

(Институт металлургии АН СССР и ОКБ)

АВТОМАТИЧЕСКИЙ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ ЦВЕТОВОЙ ПИРОМЕТР ЦЭП-2¹

Цветовая температура в данном пирометре измеряется по методу красно-синего отношения. Применение электронного счетно-решающего устройства позволяет с высокой точностью и малой инерционностью решить задачу измерения красно-синего отношения.

В основе прибора лежит одноканальная оптико-электрическая схема, в которой величина логарифмов измеряемых спектральных яркостей отображается в длительности прямоугольных импульсов постоянной амплитуды. Стабильность спектральной характеристики обеспечивается автоматическим термостатированием. Рациональность схем, ее высокая точность, стабильность и помехоустойчивость подтверждаются значительным объемом проведенных исследований и испытаний, в том числе эксплуатационных, проведенных как в лабораторных, так и в заводских условиях. В процессе испытаний пирометр успешно применялся для автоматического контроля жидкого металла, в индукционных электропечах, при выпуске металла на жолобе мартеновских печей, при разливе и переливе стали.

Прибор ЦЭП-2 являлся также эффективным средством непрерывного автоматического контроля температуры при плавках в вакууме и защитной атмосфере.

Проводимые работы показывают принципиальную возможность расширения диапазона измеряемых температур до 3000° , создания точных и экономичных пирометрических систем многоточечного контроля цветной температуры, весьма целесообразных для современного металлургического производства и исследовательской практики.

¹ Приборы разработаны и выпущены ОКБ МАП (главный конструктор П. А. Ефимов, ведущий инженер Л. В. Венгеровский, ведущие конструкторы В. И. Экало, А. Г. Левчук) по схеме и результатам исследований, проведенных в лаборатории члена-корреспондента АН СССР А. М. Самарина в институте металлургии АН СССР.

Е. С. Спектор
(инженер)

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПЛАВКЕ В ВАКУУМЕ

Описана установка, позволяющая измерять цветовую температуру при вакуумных плавках тугоплавких металлов и сплавов. При помощи прибора ЦЭП-2 проводится контроль и регистрация температуры металла в процессе отливки деталей из сплавов на основе хрома. Постоянство температуры разлива позволяет получать достаточно мелкое зерно в отливках деталей и связанные с размерами зерна оптимальные свойства.

Цветовым пирометром измерена цветовая и истинная температура плавления хрома (истинная температура $1920 \pm 20^\circ$; по литературным данным, которые весьма противоречивы, температура плавления хрома колеблется в пределах $1830-1930^\circ$).

Проанализированы возможные ошибки в определении температуры, связанные с особенностями вакуумных плавок тугоплавких металлов (в частности, металлов с большой упругостью пара) и с методикой измерения цветовой температуры.

Экспериментально показана возможность построения диаграмм плавления тугоплавких металлов по кривым нагревания и охлаждения. Применение бесконтактного метода измерения температур дало возможность измерять тепловые эффекты некоторых процессов, протекающих в жидких металлах. Избежав необходимости введения в металл постороннего тела — термометрика, — удалось измерить переслаживание жидкого железа на 200° и исследовать влияние различных факторов на величину достигнутого переслаживания.

М. Я. Медейко
(Секретарь научно-исследовательского института)

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОПАР ПОГРУЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЪЕМА ТЕМПЕРАТУРЫ МАРТЕНОВСКОЙ ВАЛНЫ ПРИ ВДУВАНИИ В МЕТАЛЛ СЖАТОГО ВОЗДУХА

При продувке ванны сжатым воздухом происходит интенсивное перемешивание металла и шлака, что приводит к ускорению всех процессов, в том числе и перехода кислорода из газовой фазы в металл. Показано, что в больших грузных печах 80—90% кислорода, необходимого для окисления углерода, поступает из атмосферы печи.

Окисление углерода кислородом атмосферы печи, нагретой до 1700° , приводит к компенсации охлаждающего действия адуваемого воздуха и обеспечивает значительное повышение температуры металла.

Рассмотрено охлаждающее действие присадок руды и извести: одна муфта руды охлаждает ванну в большой грузной печи на $22-25^\circ$ (при учете тепла растворения графита в железе) или на $31-33^\circ$ (без учета тепла растворения графита).

Муфта извести снижает температуру ванны на $13-15^\circ$.

Изменение температуры фиксировалось платино-платиновой термопарой с точностью $\pm 5^\circ$.

При вдувании в ванну $12-15 \text{ м}^3/\text{мин}$ воздуха при давлении 3,5—4 атм скорость подъема температуры металла составляет около $3^\circ/\text{мин}$ (за счет тепла реакции горения углерода и более интенсивной передачи тепла от факела к ванне).

М. Т. Орехов
(Секретарь научно-исследовательского института)

ТЕРМИСТОРЫ НА ВЫСОКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

В качестве термисторов применяли окись алюминия, спекленную с силикатным электродом при $1500-1550^\circ$. Исследовали электрические схемы в трех вариантах:

1) измерение падения напряжения на дополнительном сопротивлении при постоянном общем напряжении;
2) измерение силы тока при постоянном общем напряжении;

3) измерение силы переменного тока (50 гц) при напряжении 100 в.

Сопротивление контакта таблетки окиси алюминия с силитовым электродом исчезающе мало по сравнению с температурным изменением сопротивления термистора, составляющим 1000 ом на 10° при 1500° и 2000 ом на 10° при 1300°. Опыты показали достаточную надежность электрических контактов и термостойкость термистора. Формирование дырочного запорного слоя, нарушающего градуировку термистора у отрицательного электрода, зависит от величины напряженности электрического поля и температуры. С увеличением напряженности поля растет толщина слоя, с подъемом температуры при постоянном поле толщина слоя уменьшается.

Действительное значение запорного сопротивления получали при измерениях в постоянных полях и стабильном нагреве. Приведены зависимости падения напряжения на дополнительных сопротивлениях от времени выдержки термистора в поле при различных температурах. Формирование запорного слоя при определенном поле и температуре в данной полярности заканчивается в течение 2—3 час., при этом создается обратная разность потенциалов, уменьшающаяся при расформовании.

Полученные экспериментальные данные удовлетворяют формуле

$$\ln R = \ln A + \frac{E}{2K} \cdot \frac{1}{T},$$

где R — сопротивление полупроводника; A — постоянная; K — постоянная Больцмана; E — ширина запрещенной зоны; T — абсолютная температура.

При работе на переменном токе закон Ома выполняется, формирование запорных слоев идет медленнее, чем при использовании постоянного тока. Градуировка термистора в переменном поле совпадает с температурным изменением сопротивления в постоянном поле.

Исследованные образцы выдерживали до 150 час. работы при высоких температурах. Применение термисто-

ров при 1600° и выше зависит от стойкости силитового стержня. Предлагаемая конструкция термистора состоит из силитовой трубки с закрытым концом, внутри которой помещается электрод, со стороны открытого конца прижимаемый пружиной к таблетке окиси алюминия. Данные термисторы могут быть применены для измерения и регулирования температуры до 1570° с использованием переменного или постоянного электрического тока при коротких включениях поля.

С. Г. Отливанов и И. А. Соколов
(Кузнецкий металлургический комбинат)

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОЙ СТАЛИ ТЕРМОПАРАМИ

В мартеновских и электропечах комбината осуществлен регулярный замер температуры стальной ванны термомпарами погружения. Описывается конструкция чехла платино-платинородневой термопары и схема подключения термопары к электронному самопишущему потенциометру ЭП-107. Вес переносной термопары с арматурой составляет 8—10 кг, термопара выдерживает 18—20 замеров. Стоимость одного замера 10 руб. Температура измеряется по расплавлению, в начале чистого кипения, за 20—30 мин. до раскисления и перед раскислением. Термопара вносится в печь через смотровое отверстие среднего завалочного окна и погружается в металл на глубину 50—100 мм на 10—12 сек.

В результате проведенных исследований определено охлаждающее влияние присадок на температуру металла: 1,6 т руды понижает температуру на 25—30°, а 0,8 т известня — на 15°. Установлены оптимальные температуры нагрева стали в печах емкостью 190 и 380 т в начале кипения и перед раскислением для стали различных марок. Скорость нагрева металла в период чистого кипения зависит от расхода коксовального газа и от начальной температуры металла. Холодный металл быстрее нагревается, чем горячий. В новых печах рекомендуется снизить расход топлива, так как нагрев ванны в них происходит интенсивнее, чем в печах, заканчивающих кампанию.

Для печей различных групп построены номограммы, при помощи которых регулируется интенсивность нагрева металла в период чистого кипения. Используя номограмму, можно определить ожидаемую температуру металла перед раскислением и откорректировать расход коксовального газа. Необходимо строгое соблюдение стандартных условий нагрева ванны и замера температуры.

В результате внедрения нового способа определения температуры металла количество перегретых плавок в печах емкостью 380 т уменьшилось с 9 до 3%; брак по поверхностным дефектам нержавеющей электропечи сокращен в три раза; улучшена макроструктура мартеновской качественной и легированной стали.

Н. И. Сведо-Швец и М. В. Приданцев
(ЦНИИчермет)

ТЕРМОПАРА ДЛЯ КРАТКОВРЕМЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР, ДОСТИГАЮЩИХ 2300°

Недостатки, свойственные термометрам из благородных металлов (большой расход драгоценного металла, его дороговизна, частые ремонты горячего спая, возможность измерения температуры только до 1600°, неустойчивость т. э. д. с. и др.) ограничивают возможности измерений температуры платино-платинородиевой термометры и заставляют искать новые дешевые термометры для измерения высоких температур в различных средах, в частности в жидких металлах.

Авторы предлагают термометру, положительным электродом которой является вольфрам, а отрицательным — сплав молибдена с 0,5% Al. Термометр позволяет измерять температуру в диапазоне 100—2300°, развивая при этом т. э. д. с. порядка 20 мВ, что почти в пять раз превышает т. э. д. с. вольфрам-молибденовой термометры. Градуировочная кривая новой термометры не имеет инверсии. Плавное нарастание ее т. э. д. с. по мере повышения температуры с 1000° переходит по линейной зависимости до верхнего предела измеряемых температур. В связи с тем, что в интервале температур от нуля до 100° т. э. д. с.

термометры очень мала, отпадает необходимость применения компенсационных проводов.

В качестве вторичных приборов могут служить все милливольтметры и электронные потенциометры, имеющие градуировку «ПП» в пределах от нуля до 17 мВ. Линейный характер кривой в координатах т. э. д. с. температура от 1000° и выше позволяет экстраполировать кривую при градуировке.

После длительного отжига молибденового электрода можно производить устойчивые измерения температуры до 2000° в вакууме и в аргоне в течение 100 час. и кратковременные замеры в водороде и окиси углерода. Многократные погружения необновляемого горячего спая термометры в защитном кварцевом колпачке в жидкий металл не вызывает изменения т. э. д. с.

А. А. Рудницкий и И. И. Тюрин
(Институт металлургии АН СССР)

ТЕРМОПАРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

В литературе описано большое количество термометров, которыми возможно производить измерения температуры 1800—2300°. Однако большинство из них не может работать в окислительной атмосфере и требует глубокого вакуума или защитной атмосферы инертного газа. Задача настоящего исследования состояла в том, чтобы создать термометр, устойчиво работающий на воздухе длительное время при 1350—1550° и пригодный для кратковременных измерений по крайней мере до 1800°.

Для опытов были выбраны сплавы платины с родием, чистый родий и тройные сплавы платина — родий — вольфрам и платина — родий — рений.

Исследования показали, что легирование сплавов платины — родий рением или вольфрамом снижает стабильность термоэлектрических характеристик.

Изучение стабильности термометры (70% Pt + 30% Rh) — (94% Pt + 6% Rh), предложенной фирмой Заберт-Дегусса, показало, что при 1800° ее т. э. д. с. быстро падает.

Наиболее стабильной оказалась термопара родий — (80% Pt + 20% Rh). Т. э. д. с. такой термопары при 1550° поддерживается практически постоянной в течение 800 час. При 1800° изменение т. э. д. с. составляет в среднем около 0,07%/час, или 0,7°/час.

Большим преимуществом термопары является возможность ее эксплуатации на воздухе. Восстановительная атмосфера может отрицательно сказаться на работе термопары. Армирование термопары необходимо производить в керамике из окиси алюминия, не содержащей соединений кремния.

А. М. Самарин и Д. Я. Свет
(Институт металлургии АН СССР)

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПИРОМЕТРИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

Результаты исследований коэффициентов спектральной лучеиспускательной способности поверхности металлической ванны различного химического состава, проведенные разными методами, в том числе методом модуляционной рефлектометрии, совпадают.

Установленные закономерности вполне определяют связь между цветовой и истинной температурой чистой и окисленной поверхности ванны различных металлов и сплавов.

Сравнение различных методов радиационной пирометрии показывает, что метод цветовой пирометрии по спектральному отношению для непрерывного температурного контроля и термографии поверхности жидкого металла является наиболее рациональным; другие методы радиационной пирометрии дают не только количественно, но и качественно неверный результат.

Экспериментально показана возможность измерения истинной температуры поверхности ванны жидкого металла с неизвестной лучеиспускательной способностью при помощи одновременного применения цветowego электронного пирометра и модуляционного рефлектометра.

Д. Я. Свет

(Институт металлургии АН СССР)

УПРОЩЕННЫЕ СИСТЕМЫ ОБЪЕКТИВНОЙ ПИРОМЕТРИИ ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ ОТНОШЕНИЮ

Техническое решение и конструктивное выполнение высокоточных пирометрических систем, основанных на измерении спектрального отношения, оказываются наиболее простыми и надежными для решения в области высоких температур (до 3000° и выше) таких проблем, как регистрация температуры процессов, быстро протекающих во времени, контроль температуры поверхности с существенной тепловой инерцией и, наконец, создание систем автоматического терморегулирования.

При быстро протекающих температурных процессах вследствие импульсной работы фотокатода основная проблема измерения спектрального отношения в широком динамическом диапазоне решается достаточно просто на основе методов неискаженной демодуляции колебаний заданной формы при глубоком амплитудном ограничении.

Результаты исследований фотоэлементов с запирающим слоем в области малых световых потоков позволили создать упрощенные пирометры, основанные на последовательном измерении спектрального отношения по непосредственной величине фототока при помощи редуцирующих устройств.

Разработанная схема электронного датчика высокоточного регулятора цветовой температуры, работающая как по прямому, так и по компенсационному принципу, не предусматривает устройства, измеряющего само спектральное отношение.

Раздвигавшее-сдвигавшая оптическая система позволяет осуществлять многопозиционное и многоточечное регулирование по цветовой температуре при помощи стандартных компенсаторов электронного и электромеханического типов. Принципиальная схема допускает выполнение датчика целиком на кристаллических полупроводниковых элементах.

Р. А. Рябов и П. В. Гельд
(Уральский политехнический институт)

СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В СТАЛЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Водород существенно ухудшает свойства стали, делая многие из них предрасположенными к флокенообразованию. Отсюда вытекает важность изучения процессов диффузии водорода в твердом металле при высоких температурах.

Для проведения экспериментов сконструирован диффузионный блок, обеспечивающий надежность результатов эксперимента.

Влияние углерода на диффузию водорода изучалось на сталях марок 20, 40, У8, У12. Проницаемость водорода в металл монотонно возрастает с повышением температуры. Переход $\alpha \rightarrow \gamma$ приводит к резкому уменьшению проницаемости металла водородом, после чего проницаемость снова монотонно возрастает.

Обращается внимание на необходимость стабилизации структуры образца, снятия напряжений и т. п., что приводит к существенному снижению энергии активации процесса (для стали У12 значение энергии активации уменьшается с 30 000 до 18 400 кал/моль).

В сплавах системы железо — хром обнаружен экстремальный характер зависимости проницаемости. В изотермических условиях проницаемость уменьшается при увеличении содержания хрома до 12%, а затем происходит рост проницаемости.

Кремний и марганец существенно снижают проницаемость водорода, причем действие кремния более резко выражено. Однако энергия активации для сплавов системы железо — кремний гораздо меньше (21 000 кал/моль), чем для сплавов системы железо — марганец (36 кал/моль).

Для сплавов системы железо — марганец также интересно отсутствие излома величины проницаемости вблизи точек превращения, что, как предполагают, связано с наличием широкой области существования двухфазного ($\alpha + \gamma$) сплава, а также замедленностью фазовых превращений.

Наблюдение за изотермическим изменением проницаемости водорода может служить для изучения кинетики распада аустенита.

Легированные элементы одинаково влияют как на проницаемость сплавов по водороду, так и на коэффициент диффузии углерода.

Влияние углерода специфично в силу образования растворов внедрения.

Диффузия водорода в сплавах определяется энергией межчастичного взаимодействия в решетке сплава (при образовании растворов замещения), а также степенью заполнения и искажения междоузлий (в случае растворов внедрения).

Л. И. Иванов, И. С. Куликов и М. П. Матвеева
(Институт металлургии АН СССР)

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Главным направлением исследований в области изучения термодинамических констант являлась разработка методик и аппаратуры для определения скоростей испарения, упругости пара и теплоты сублимации чистых металлов и их сплавов.

Все разработанные методы можно объединить в две большие группы:

1) методы, в основу которых положен принцип измерения скоростей испарения металлов;

2) методы, в основе которых использован принцип изотопного обмена через паровую фазу.

В докладе приводится описание существующих и разработанных авторами методик и аппаратуры, дается оценка надежности получаемых результатов и указываются условия применения того или иного метода.

Показано, что применение радиоактивных изотопов значительно повышает чувствительность методов, а иногда обуславливает самую возможность применения метода.

В заключение приводятся экспериментальные данные парциальных значений термодинамических величин для железа в сплавах системы железо — хром при высоких температурах.

В. Т. Борисов, В. М. Голиков и Б. Я. Любов
(ЦНИИЧермет)

ОБ АБСОРБЦИОННОМ МЕТОДЕ ИЗУЧЕНИЯ ДИФфуЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН МЕТАЛЛОВ

В настоящее время для определения коэффициентов диффузии интенсивно развиваются абсорбционные методы, предусматривающие широкое применение радиоактивных индикаторов.

В описываемой работе излагается теория абсорбционного метода определения коэффициентов диффузии D и D_1 по границам и в объеме зерна металла.

Суть этого метода заключается в экспериментальном построении кривых зависимости интегральной активности $J_{(t)}$ образца от времени (t) для различных температур и нахождении из них путем соответствующих расчетов диффузионных параметров. Этим методом авторами проводилось изучение самодиффузии железа, содержащего радиоактивный изотоп Fe^{59} , и сплава железо — кремний (3,01% Si; 0,11% Mn; 0,025% C; 0,017% S) в интервале температур 700—900°. По полученным результатам строились диффузионные кривые для разных температур

$$J_{(t)} = j(t^{1/2}).$$

Из построенных кривых путем расчетов определялись коэффициенты диффузии D и D_1 .

Анализ этих графиков подтверждает необходимость учета влияния границ зерен при изучении процесса диффузии абсорбционным методом.

Диффузия в образец из нанесенного на его поверхность слоя проходит три стадии, каждая из которых соответствует определенным соотношениям между величиной объемных и пограничных потоков диффундирующего вещества.

На первой стадии процесса ход функции $J_{(t)}$ определяется в основном характеристиками объемной диффузии; на второй стадии — сложной характеристикой, зависящей от коэффициентов объемной и пограничной диффузии; на третьей стадии устанавливается равновесие между объемными пограничными потоками диффузии и дальнейшее

проникновение атомов происходит со скоростью объемной диффузии.

Изложенные представления о кинетике диффузии в поликристалле, полученные в результате применения данного метода, позволяют построить достаточно полную количественную теорию диффузии вдоль границ зерна и объяснить ряд закономерностей, известных из экспериментального материала.

Я. И. Ольшанский

(Институт геологии АН СССР)

О НЕКОТОРЫХ ЯВЛЕНИЯХ В ТЕЛАХ СО СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Все электронные полупроводники, имеющие ионную кристаллическую решетку, должны обладать, как и все тела с ионной решеткой, также и некоторой ионной проводимостью. При низких температурах величина ионной проводимости в большинстве случаев незначительна, но с ростом температуры она может возрастать настолько, что связанный с ней перенос вещества становится существенным.

В телах, обладающих одновременно электронной и ионной проводимостью, наблюдаются некоторые качественно новые явления.

Возникновение э. д. с. в смешанном электронно-ионном проводнике приводит к образованию гальванического элемента, который уже в самый момент своего возникновения оказывается замкнутым электронным проводником. Между электродами такого замкнутого элемента наступает интенсивное взаимодействие, которое предложено называть внутренним электролизом. Скорость возникновения веществ, вызванных этим процессом, может быть определена. Она тем больше, чем больше э. д. с. и общая проводимость среды, через которую происходит взаимодействие.

Игнорирование качественно новых особенностей тел, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, в некоторых случаях приводит к грубым ошибкам. В качестве примера можно указать на исследование Тубандта, посвященное изучению электрохимических

свойств твердых арсенида Ag_2S и халькозина Cu_2S , в результате которого он принял перенос вещества, вызванный фактически внутренним электролизом, за доказательство чисто ионной проводимости.

На самом же деле халькозин обладает преимущественно электронной проводимостью, хотя у него есть и ионная проводимость, которая обеспечивает значительное развитие внутреннего электролиза.

В сообщении обращается внимание на существование ионно-электронных жидкостей. Как пример таких жидкостей можно рассматривать ряд жидких смесей $FeS + FeO$.

Для характеристики металлических и ионных свойств может быть использована способность этих жидкостей растворять металлы или ионы.

Большая агрессивность ионно-электронных жидкостей, из-за которой невозможно (за редким исключением) применение как металлических, так и керамических тиглей, является причиной того, что их свойства до последнего времени мало изучены.

Можно предположить, что полупроводники, обладающие ионной решеткой, после расплавления должны образовывать жидкости со смешанной ионно-электронной проводимостью. Растворение металлов в расплавах их солей также, повидному, приводит к образованию жидкостей со смешанной проводимостью.

Возможно, что и в некоторых металлургических шлаках могут происходить процессы, аналогичные внутреннему электролизу.

СЕКЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

С. И. Попель и О. А. Есин

(Уральский политехнический институт)

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И ШЛАКОВ

Дается обзор исследования по измерению поверхностного натяжения шлаков, металлов и межфазного натяжения на границе раздела металл — шлак. Наибольшее распространение для высокотемпературных исследований получили методы максимального давления в пузырьках, неподвижной капли и отрыва кольца. Результаты измерений удовлетворительно согласуются между собой. Наблюдающиеся расхождения обусловлены главным образом недостаточной чистотой препаратов.

Метод максимального давления в пузырьках дает точность 2—10%. Наиболее существенны следующие источники ошибок: различная степень окисленности расплава, наличие примесей в газе, химическое взаимодействие расплава со стенками капилляра и малый перегрев над линией ликвидуса. Метод неподвижных капель является наиболее простым и удобным. Этим методом определено поверхностное натяжение ртути, натрия, меди, цинка, кремния, серебра, никеля, железа, боратов лития и натрия.

Л. Кунин без достаточных оснований преувеличил недостатки этого метода. Относительная ошибка складывается из относительной ошибки измерения двух размеров капли, плотности и ошибки вследствие невозможности

точного интегрирования основного уравнения поверхности капли. Для металлургических расплавов вследствие отсутствия точных значений плотности и неизбежного загрязнения капли максимальная ошибка близка к 8—10% для межфазного натяжения и несколько ниже для поверхностного. Размеры капли удобно измерять при помощи кино-съемочного аппарата со специальным приспособлением для микрокинносъемок.

Метод отрыва кольца применялся для определения поверхностного натяжения ртути, висмута, олова, расплавленных шлаков и силикатных стекол.

Авторы совместно с Никитиным применили этот метод для определения поверхностного натяжения σ шлаков. Пластина вытравливалась из плавленной магнезии. Значения σ оказались завышенными и не воспроизводимыми.

В заключение сопоставлены результаты измерения поверхностного натяжения шлаков систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ методом максимального давления и пузырьках и методом неподвижной капли. Установлено, что если оксид кремния заменить оксидом кальция (при постоянном содержании глинозема) в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, то это приведет к повышению поверхностного натяжения. С возрастанием концентрации глинозема (при данном соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2$) поверхностное натяжение также возрастает.

Отмеченный эффект объяснен разукрупнением кремнекислородных анионов.

Замена оксида кальция оксидом магния в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ практически не влияет на поверхностное натяжение.

А. М. Корольков

(Институт металлургии АН СССР)

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ЖИДКОТЕКУЧЕСТЬ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА

Целью работы являлось изучение закономерности изменения литейных свойств сплавов различного состава.

Свойства жидких сплавов характеризуются поверхностным натяжением, а жидко-твердых — величиной жидкотекучести. Имелось в виду также показать взаимную связь этих двух свойств, играющих существенную роль в процессах производства отливок и в развитии теории сплавов.

В докладе кратко изложены результаты прежних исследований и показаны расхождения во взглядах, а также расхождения в численных значениях величины поверхностного натяжения некоторых металлов, полученной как экспериментально, так и расчетным путем.

Результаты экспериментальных работ могут быть кратко охарактеризованы следующим образом.

Поверхностное натяжение чистого алюминия и цинка, многократно определявшееся методом максимального давления пузырька газа (аргона), равно 860 ± 20 и 750 ± 20 дин/см соответственно. Было установлено, что поверхностно-активными по отношению к алюминию являются щелочные и щелочно-земельные металлы (литий, кальций, магний) и металлы четвертой и пятой группы системы Менделеева (олово, свинец, сурьма и висмут). В двойных сплавах на цинковой основе поверхностно-активными компонентами оказались те же металлы (литий, олово, сурьма, свинец и висмут), а инактивными — алюминий, медь, железо и др.

Показано, что степень понижения поверхностного натяжения растворителя при изменении концентраций в нем поверхностно-активного элемента тем выше, чем больше разность атомных объемов металла-растворителя и добавляемого компонента.

Наиболее сильное влияние наблюдается при добавке таких металлов, диаграммы состояния которых с растворителем указывают на ограниченную растворимость добавки в жидком сплаве, приводящую к расслоению раствора.

Впервые было изучено поверхностное натяжение тройных сплавов алюминий — медь — магний, алюминий — цинк — магний, алюминий — кремний — магний и алюминий — кремний — свинец и было показано, что понижение поверхностного натяжения их при изменении состава пропорционально количеству присутствующего в них поверхностно-активного компонента (магния или свинца).

Изменения жидкотекучести, выраженные кривыми состав — жидкотекучесть, для двойных сплавов (алюминий — магний, свинец — олово, магний — алюминий и др.) однозначно указывают на решающее значение двух факторов: теплоты кристаллизации (первичной и вторичной) и структуры. Чистые металлы и сплавы эвтектического состава, затвердевающие при постоянной температуре, обладают наибольшей жидкотекучестью, а сплавы, затвердевающие в большом интервале температур, — наименьшей.

Величина жидкотекучести тройных сплавов алюминий — кремний — медь лежит между величинами жидкотекучести двойных сплавов алюминий — кремний и алюминий — медь и закономерно изменяется в соответствии с относительным количеством компонентов сплава и, следовательно, с характером затвердевания.

Заключение о связи поверхностного натяжения и жидкотекучести сплавов сводится к следующему.

1. Для сплавов, у которых поверхностное натяжение с изменением состава практически не изменяется, жидкотекучесть изменяется в больших пределах (сплавы алюминий — медь, алюминий — кремний и др.).

2. Для сплавов, у которых поверхностное натяжение заметно и плавно уменьшается при легировании, жидкотекучесть изменяется по кривым с минимумом и максимумом (сплавы алюминий — магний, цинк — олово, свинец — олово).

3. Для сплавов, у которых поверхностное натяжение резко уменьшается при добавлении поверхностно-активных металлов, жидкотекучесть или не изменяется, или даже слегка уменьшается (сплавы алюминий — сурьма, алюминий — висмут, цинк — свинец).

Таким образом, однозначной связи между поверхностным натяжением и жидкотекучестью сплавов не наблюдается, поскольку первое характеризует свойства сплавов в жидком состоянии и определяется взаимоотношением атомов раствора, а второе отражает картину жидко-твердого состояния и явно зависит от протекания процесса затвердевания и тепловых характеристик сплавляемых металлов.

**В. Н. Еременко, Ю. Н. Иващенко и
В. И. Ниженко**

(Институт металлургии и специальных сплавов АН УССР)

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ НЕПОДВИЖНОЙ КАПЛИ

Дан обзор существующих методов измерения поверхностного натяжения металлов и сплавов. Для исследования поверхностного натяжения металлов при высоких температурах обоснован выбор метода неподвижной капли. Измерение размеров капли проводилось после фотографирования ее и определения коэффициента увеличения. Измерено поверхностное натяжение олова в диапазоне 251—882°. Получены следующие результаты для двух серий опытов: $\sigma = 542 - 0,065 (t - 232) \pm 6 \text{ дн/см}$, $\sigma = 545 - 0,051 (t - 232) \pm 2 \text{ дн/см}$. Воспроизводимость доведена до 0,5%.

Произведены замеры поверхностного натяжения сплавов олово — титан (до 0,083% Ti) при температуре 300°. Обнаружена высокая поверхностная активность титана в олове (0,083% Ti снижают поверхностное натяжение с 539 дн/см до 155 дн/см).

Построена изотерма адсорбции титана в олове, которая проходит через максимум. Малые добавки титана к олову (0,01—0,1% Ti) приводят к измельчению зерна рекристаллизованных после деформации сплавов.

А. М. Чернышев

(Институт металлургии АН СССР)

ВИСКОЗИМЕТРИЯ ШЛАКОВ

Изучение вязкости металлургических шлаков и систем, лежащих в основе реальных шлаков, началось позднее изучения многих других их физико-химических свойств, как, например, температура плавления и теплосодержание.

Первые систематические исследования вязкости шлаков относятся к 1916—1918 гг. С тех пор исследования в этой области не прекращались, благодаря чему был

накоплен значительный опыт в конструировании и использовании вискозиметров для измерения вязкости металлургических шлаков при высоких температурах.

Большинство вискозиметров основано на методе коаксиальных цилиндров.

Фейлль, Херти, Мак-Кефери (США), Дипшляг и Гартман (Германия), Рулла (СССР) пользовались вискозиметрами с вращающимся тиглем и неподвижным, подвешенным на упругой нити шпинделем. Вязкость определялась по углу закручивания нити. Конструктивная сложность таких приборов и трудности работы с ними заставили в дальнейшем отказаться от них.

Более удобным и простым является сочетание неподвижного тигля и вращающегося шпинделя. В вискозиметрах Воляровича и Трекало жестко закрепленный шпиндель приводится в равноускоренное вращение падающими грузами. Большим распространением в работах Селиванова, Семина, Сокольского, Цылева, Михайлова, Маханова и других пользовались вискозиметры Селиванова-Шнейзмана и Гребенщикова, у которых подвешенный на упругой нити шпиндель равномерно вращается в неподвижном шлаке.

К приборам, требующим изотермического режима для измерения вязкости, относятся также вискозиметры, основанные на принципе затухающих крутильных колебаний подвешенного на упругой нити шпинделя в неподвижном шлаке (Зверев, Волярович, Магин и Ханна, Дмитриевский и др.).

В современной практике вискозиметрии шлаков все большее распространение получают ротационные электровискозиметры (Цылев, Жило, Кирюшкин, Микнашвили, Соколов, Карягин, Дадабаев и др.), позволяющие вести непрерывное динамическое измерение вязкости в условиях изменяющейся температуры шлаков. Необходимо улучшить конструкции вискозиметров, работающих по этому принципу, с целью повышения их чувствительности и расширения возможностей их применения.

Кроме метода коаксиальных цилиндров, в прошлом использовался метод вытягивания из шлака шара под действием определенной нагрузки (Хенлейн, Эндель, Лоскутов).

Г. В. Мусорин и А. И. Холодов

ВЯЗКОСТЬ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

При выплавке электростали широко применяется диффузионное раскисление. Полнота раскисления этим методом в сильной степени зависит от скорости диффузии, которая при прочих равных условиях определяется вязкостью.

Литературные данные свидетельствуют, что вязкость металлов является величиной незначительной по сравнению с вязкостью шлака.

Но, несмотря на важность данных о вязкости шлаков, величина ее и зависимость от температуры мало изучены. Для изучения вязкости шлаков авторы остановились на методе коаксиальных цилиндров.

В основу конструкции прибора была положена с некоторыми изменениями идея вискозиметра Гребенщикова. Градуировка вискозиметра производилась по эталонным жидкостям, состоящим из трансформаторного масла и какифоли в различных концентрациях. Вязкости этих жидкостей определялись заранее методом Стокса.

Плавильным агрегатом служила печь Таммана с графитовым трубчатым нагревателем, служившим одновременно тиглем, питаемым от трансформатора мощностью 20 ккал.

Температура измерялась платино-платинородневой термомпарой, подводимой снизу.

Исследовались синтетические и заводские шлаки восстановительного периода электроплавки. Для приготовления синтетических шлаков употребляли четыре исходных материала: известь, кремневую кислоту химически чистую, магнезит и плавиковый шпат.

Перед замерами вязкости через каждые 10—15 мин. шлак перемешивался графитовой палочкой по всей высоте тигля. При помощи этой методики было произведено измерение вязкости синтетических шлаков с целью выявления влияния на вязкость колебания концентраций CaO и SiO_2 в пределах, имеющих место в восстановительном периоде.

В результате измерений было установлено следующее:
1) до температуры 1450—1470° вязкость с увеличением температуры резко понижается;

- 2) при температуре 1460—1500° кривая зависимости вязкости от температуры имеет перегиб;
- 3) при температуре выше 1600° вязкость шлаков понижается до 0,25—0,5 пуаза;
- 4) наиболее полной характеристикой, определяющей величину вязкости шлака, является отношение

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + (\text{CaF}_2)}$$

Эту величину можно назвать фактором вязкости. Измерения вязкости электропечных шлаков показали следующее:

- 1) вязкость шлаков восстановительного периода колеблется в широких пределах;
- 2) шлаки начала восстановительного периода имеют точку перегиба кривой $\eta = f(t)$ при температуре 1415°; величина вязкости понижается и при температуре 1550° становится меньше 1 пуаза;
- 3) по ходу восстановительного периода вязкость шлаков повышается, перегиб кривой $\eta = f(t)$ происходит при более высоких температурах;
- 4) величиной, с достаточной полнотой характеризующей вязкость шлака, является отношение

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + (\text{CaF}_2)}$$

Когда это отношение равно единице, шлак быстро снижает вязкость, и при температуре 1100° величина ее достигает 1 пуаза.

С повышением величины этого отношения вязкость шлаков увеличивается и даже при температуре 1600° остается достаточно высокой.

А. Ю. Ладабев

(Институт металлургии и обогащения АН Казахской ССР)

ВИСКОЗИМЕТР, РАБОТАЮЩИЙ ПО ПРИНЦИПУ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ИНДУКЦИИ

В Институте металлургии и обогащения АН Казахской ССР сконструирован ротационный элевтровискозиметр, работающий по принципу электромагнитной индукции.

метр, работающий по принципу электромагнитной индукции.

Моторчик постоянного тока, мощностью 20 вт, приводит во вращение шпиндель, погруженный в неподвижный шлак, и микрогенератор, величина э. д. с. которого измеряется милливольтметром. В этом случае величина э. д. с. микрогенератора зависит только от числа оборотов его ротора, которое при постоянном напряжении (25 в) на клеммах мотора является функцией только лишь сил вязкостного сопротивления шлака вращению шпинделя. Градуировка вискозиметра производится растворами канфоли в трансформаторном масле, вязкость которых предварительно определялась методом Стокса. Прибор позволяет проводить динамическое измерение вязкости шлаков. Точность показаний при работе на вискозиметре составляет 8—12%.

Н. А. Торопов и Н. А. Бондарь

(Институт химии силикатов, АН СССР)

ВЛИЯНИЕ ФТОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Оксиды кальция, алюминия и кремния составляют основу доменных шлаков. В работе рассмотрено влияние CaF_2 на кристаллизацию шлаков данной системы и на активизацию вяжущих свойств доменных шлаков.

Синтетические шлаки составлялись из углекислого кальция (99,88% CaCO_3), глинозема (99,99% Al_2O_3), кремнезема (99,90% SiO_2), фтористого кальция (97,09% CaF_2).

Приготовление проб заключалось в смешивании CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , растирании смеси, формовке и плавлении в дуговой печи. Пробы растирались и к ним добавляли CaF_2 , смесь загружали в тигель, закрывали пробкой и подвергали нагреву в печи.

Добавки до 1,5% CaF_2 приводили к значительному росту кристаллов выделяющихся фаз.

Добавка 1,5—5% CaF_2 не привела к дальнейшему увеличению размеров кристаллов, но заметно снизила

температуру кристаллизации (на 50—70°), уменьшила вязкость шлака (при пониженной температуре значение вязкости уменьшается более чем в два раза).

Введение CaF_2 не влияет на характер плавления отдельных соединений, но смещает границы устойчивости отдельных фаз. При 5% добавки CaF_2 показатель преломления стекол понижается на 5—6 единиц в третьем знаке.

В исследованной части четверной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$, примыкающей к стороне $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и содержащей 20—65% SiO_2 и до 80% Al_2O_3 построен разрез с постоянным содержанием CaF_2 (5%).

Б. М. Лепинских и О. А. Есин
(Институт металлургии Уральского филиала АН СССР)

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТИТАНИСТЫХ ШЛАКОВ

Приведен обзор исследований, где измерение электропроводности позволяло делать выводы о структуре расплавов.

Исследование проведено при помощи электрического мостика переменного тока высокой частоты, что позволяет избежать поляризации на электродах. Однако это потребовало принятия ряда мер для компенсации паразитных емкостей, вызывающих сдвиг тока по фазе в смежных ветвях моста.

В роли нагревателя использовалась трубчатая угольная печь сопротивления. Тигель изготовляли из технического железа, электроды диаметром 2,5 мм — из молибдена. Глубина погружения электродов замерялась с точностью 0,2 мм посредством микрометрического винта. Температуру измеряли платино-платинородневой термопарой, примыкающей к тиглю.

Подробно рассмотрено влияние различных факторов на точность результатов. Суммарная ошибка составляет 14%.

Измерена электропроводность систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$, $\text{FeO} - \text{TiO}_2$, $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ при различных составах и температурах. С увеличением содержания TiO_2 происходит падение электропроводности, как у силикатных расплавов.

42

Электропроводность шлаков системы $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ больше, чем шлаков системы $\text{FeO} - \text{TiO}_2$, и превышает электропроводность силикатных систем $\text{MnO} - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{SiO}_2$.

У системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ электропроводность выше, чем у системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

Обнаружено, что даже у расплавов с большим содержанием TiO_2 отсутствуют резкие скачки проводимости при температуре начала кристаллизации, что, возможно, обусловлено либо наличием электронной проводимости, либо появлением при кристаллизации в гетерогенной системе жидкости с большой электропроводностью. Энергия активации проводимости в жидком состоянии больше, чем в гетерогенной системе.

На изотермах электропроводности имеются перегибы, отвечающие составам конгруэнтно плавящихся соединений Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 и Mn_2TiO_4 . Энергия активации плавно уменьшается с ростом содержания TiO_2 в системах $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$, в то время как для системы $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ она достигает максимума вблизи инконгруэнтно плавящегося соединения MnTiO_3 .

Ю. М. Шашков
(Институт металлургии АН СССР)

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКОВ

При проведении опытов по изучению электропроводности жидких шлаков необходимо знать величину постоянной измерительной ячейки, в которой идет эксперимент. Постоянная определяется структурой электрического поля в электролите, она равна отношению ϵ_0/C , где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в вакууме; C — электрическая емкость ячейки в воздухе. Расчетные значения постоянных хорошо совпадают с экспериментально определенными величинами. Приведены примеры вычисления постоянных для различных случаев.

Изменение частоты тока не сказывается на измеряемой электропроводности жидкого шлака. При расчетах

43

необходимо учитывать электросопротивление подводящих проводов. В предлагаемой установке тигель, являющийся одним из электродов, помещали либо внутрь индукционной катушки, либо в печь Таммана. По центру тигля опускали второй электрод. Измерение электросопротивления расплава проводили при помощи вольтметра и амперметра. Удельную электропроводность вычисляли по разности измеренных сопротивлений при двух погружениях центрального электрода. Постоянная ячейки получена расчетным путем. Исследована зависимость удельного электросопротивления от температуры шлаков системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ при различном отношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ и содержании 4,2 и 6,6% Cr_2O_3 .

Ю. П. Никитин и О. А. Есин
(Уральский политехнический институт)

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА, КОНТАКТИРУЮЩЕГО СО ШЛАКОМ

Измерение плотности заряда производилось двумя способами: по наклону электрокапиллярных кривых и по токам заряжения.

В первом случае вследствие трудности подбора материала капилляра авторы отказались от капиллярного электрометра, обычно применяемого для решения таких задач. Был применен метод неподвижной капли.

Опыты проводились с синтетическими шлаками различных составов, полученными из чистых окислов CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , и со сплавами железа с углеродом (2,5—4,7% C) и фосфором, марганца с углеродом (7% C) и сульфидами никеля и меди. Во всех случаях рост катодного потенциала приводил к снижению межфазного натяжения.

В опытах второй серии измерялись токи заряжения при образовании новой поверхности раздела металл — шлак. Для этой цели применялись тигли из плавленной магнезии специальной формы.

Выдавливание капли металла через шлак приводило к появлению тока во внешней цепи. Направление тока ука-

зывало на отрицательный заряд поверхности капли металла.

Плотности заряда, определенные двумя способами, удовлетворительно совпадают по величине. Отрицательный заряд на границе металл — шлак приводит к адсорбции катионов шлака, что влияет на величину межфазного натяжения.

В. В. Михайлов и С. Г. Братчиков
(Уральский политехнический институт)

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ШЛАКОВ И ТЕПЛОТ ИСПАРЕНИЯ ГИДРАТНОЙ ВЛАГИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Приведен анализ способов изучения теплот образования и теплот разложения веществ.

Авторы приходят к выводу, что преимущество остается за прямыми методами измерения теплот указанных процессов.

Для этой цели применена калориметрическая бомба. Источником тепла служил процесс сгорания навески древесного угля в атмосфере кислорода. Разница в подъеме температуры при сгорании холостой навески угля и навески угля с окислами принимается для расчета теплоты процессов.

Найдены теплоты образования химических соединений Ca_2SiO_4 и CaSiO_3 и высокоглиноземистых синтетических шлаков, состоящих из CaO , Al_2O_3 , SiO_2 .

Теплота разложения гидратов определялась непосредственным измерением расхода тепла на обезвоживание гидратосодержащих материалов (бокситы, каолин, бурые железняки). Метод может быть использован, когда отсутствуют побочные процессы; как, например, окисление, разложение углекислых соединений и т. д.

М. В. Носек и И. А. Окаев

(Институт металлургии и обогащения АН Казахской ССР)

**МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ
И ТЕПЛОПОТРЕБЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЛАВОК**

Теплосодержание металлов, шлаков, штейнов и теплопотребление шихт являются важными термическими величинами, знание которых необходимо для установления расхода топлива, к. п. д. металлургических печей, термического режима и т. д. В настоящее время термические эффекты реакций, происходящих в процессе плавки, еще недостаточно изучены.

Наиболее удовлетворительные результаты могут быть получены при применении метода количественного термического анализа (теплогового потока), усовершенствованием которого занимались многие исследователи.

С 1951 г. в Институте металлургии и обогащения АН Казахской ССР начали работу по изучению теплосодержания сульфидов тяжелых металлов и их сплавов (штейнов). В процессе работы было собрано и опробовано три различных варианта установок, работающих по одному и тому же принципу, и выбран наиболее совершенный вариант.

Для расчета величин теплосодержания был применен графический способ. Расчетные формулы, применявшиеся до настоящего времени рядом авторов, могут быть легко связаны с этим методом и выведены из него.

Установлено, что графический способ расчета позволяет определить теплосодержание по методу термического количественного анализа. Этот метод отличается от аналитического метода простотой, достаточной точностью, минимальной затратой времени. Он дает возможность определить теплосодержание исследуемых веществ по ходу опыта при любой заданной температуре.

По этому методу может быть определено теплосодержание для большого интервала температур, начиная от комнатной температуры и кончая любой конечной температурой, и полный баланс тепла.

Аппаратурное оформление метода отличается простотой.

В. М. Щедрин

(Институт металлургии АН СССР)

**ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
ПРОЦЕССОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

Установка, предназначенная для исследования кинетики и равновесия химических процессов при температуре до 2000° и давления до 10 ата, состоит из печи, весов, расходомерных приборов, устройств для очистки газа и т. д.

Электрическая печь мощностью в 5 кВт герметизирована в объеме стального водоохлаждаемого кожуха. Ее графитовый нагреватель диаметром 25 мм в свету имеет боковое отверстие для уравнивания давления по обе его стороны, что устраняет зависимость рабочих параметров опыта от механической прочности материала нагревателя.

С печью герметически сочленяются весы, позволяющие непрерывно взвешивать исследуемую пробу весом 5—20 г с точностью ± 10 мг непосредственно под давлением. Упругим элементом весов служит плоская пружина из бериллиевой бронзы, один из концов которой зашлемлен, а другой (несущий зеркало) шарнирно подвешен. Крепление пружины по схеме статически не определенной балки уменьшило напряжения и релаксацию пружины при достаточно эффективном превращении ее прогиба в поворот зеркала. Взвешивание сводится к наблюдению с расстояния около 3 м положения отражения прозрачной освещенной шкалы относительно визира зрительной трубы оптического теодолита кратностью 25,3.

Предусмотрена возможность закалки пробы, для чего служит плавкое звено (нихромовая проволока толщиной 0,1 мм) в холодной части цепи подвески тигля. Звено в нужный момент плавится током силой около 1 а, подведенным к корпусу весов и к нагревателю. Цепь замыкается соприкосновением тигля с нагревателем при легком наклоне печи относительно оси вращения.

Температура измеряется платино-платинородиевой термомпарой, свободно вводимой в кварцевый чехол, пропущенный сквозь резиновый уплотнитель, а также оптическим и радиационным пирометрами. Последний использован

также в качестве датчика терморегулятора в опытах с длительной выдержкой навески при высокой (свыше 1000°) температуре.

Для очистки газа под давлением от нежелательных примесей (CO_2 , H_2O , O_2 , H_2S) служат поглотительные сосуды с твердым и жидким поглотителями.

Мгновенный и суммарный расход газа в пределах 40—800 *мл/час* измеряется с точностью до 1 л четырехкапиллярным реометром и мокрым лабораторным газгольдером емкостью 155 л.

Установка успешно применена для изучения влияния давления на кинетику восстановления железной руды газовыми смесями различного состава, а также на равновесную концентрацию кремния в железе в процессе углетермического восстановления SiO_2 .

А. А. Вертман и А. М. Самарин

(Институт металлургии АН СССР)

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ УГЛЕРОДОМ В ВАКУУМЕ

Описана установка, применявшаяся для изучения кинетики реакций углетермического восстановления оксидов хрома и ванадия. Установка состоит из печи сопротивления и аналитических весов. Нагревательным элементом служит вольфрамовая спираль.

Для измерения температуры производится градуировка печи по мощности, потребной для расплавления веществ с известной температурой плавления (медь, никель, платина). Откачивающий пост состоит из диффузионного масляного и механического насосов.

Взвешивание производится на электромагнитных весах, помещенных в стеклянный колпак.

Ток, необходимый для приведения весов в состояние равновесия, фиксируется потенциометром ПП.

Для записи результатов взвешивания использовано фотоэлектрическое реле.

При отклонении весов от положения равновесия фотореле включает моторчик, соединенный с движком реохорда. Перемещение движка реохорда вызывает изменение

силы тока в цепи соленоида, и весы возвращаются в исходное положение. Падение напряжения на образцовом сопротивлении, которое последовательно включено в цепь соленоида, фиксируется электронным потенциометром. Точность взвешивания составляет $\pm 0,01$ г. В печи можно получить температуру до 2000° .

Ф. Я. Галахов

(Институт химии силикатов АН СССР)

ЗАКАЛОЧНАЯ МИКРОПЕЧЬ НА ТЕМПЕРАТУРУ ДО 2520°

Описана печь для нагрева силикатов и других материалов (размер куса 2—3 мм). Нагреватель изготавливается из вольфрамовой проволоки. Рабочее пространство печи представляет собой цилиндр высотой 20 мм и диаметром 5,5—6 мм. Спираль защищена 3—5 танталовыми экранами. Образец помещают в печь и закаляют при помощи специального приспособления. Сбрасывание образца из горячей зоны печи производится смещением опорного стержня при помощи магнита.

Печь изолируется от окружающей среды колпаком из молибденового стекла. Для эвакуации системы служат диффузионный и форвакуумный насосы. Для нагрева образца до 2500° требуется ток силой до 40 а при напряжении 25 в. Температура изменяется оптическим пирометром, который градуируется по веществам с известной температурой плавления ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 1600° , Al_2O_3 2050° , La_2O_3 2320° , V_2O_5 2520°). Пользуясь теми же веществами с известной температурой плавления, можно отградуировать вольтметр, показывающий напряжение на нагревательной спирали, и нанести на нем температурную шкалу.

Образец нагревается до максимальной температуры за 60 сек. Охлаждение до температуры 500—600° происходит в течение 2—3 сек. Весь опыт, включая установку образца, откачку системы и наполнение инертным газом, длится не более 15 мин.

В. С. Михеев

(Институт металлургии АН СССР)

КОНТАКТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Температуру кристаллизации металлов и металлических сплавов определяют термометрами, пользуясь градуировочной кривой т. э. д. с. — температура, или оптическими пирометрами с поправкой на абсолютно черное тело. Известны и другие способы определения температуры плавления металлов и сплавов (например, пироскопический — по склонению керамических конусов при их нагреве), сравнительные способы измерения температуры плавления (например, способ закалки металлических образцов и последующего изучения микроструктуры и установления по данным микроструктурного анализа температур начала оплавления сплавов).

Установлено, что измерение температуры металла в жидком и твердом состоянии при помощи термодпары является более объективным и точным методом по сравнению с указанными выше другими методами. Более точные показания температуры термодпара может дать в том случае, если ее горячий спай непосредственно будет введен в расплав, при этом тепловая инерция горячего спая термодпары будет сведена к малым долям горячего спая термодпары. Однако измерение температуры большого количества жидкого металла невозможно вследствие расплавления горячего спая термодпары при весьма длительном времени застывания расплавленного металла.

В данной работе производилось измерение т. э. д. с. при непосредственном соприкосновении горячего спая термодпары с каплей металла, образующейся в точке площадью $1-2 \text{ мм}^2$ в момент расплавления металлического образца под действием электрического тока.

При помощи контактного метода по реперным точкам меди, никеля, железа, титана, ниобия и молибдена проведена градуировка вольфрам-танталовой термодпары, построена кривая т. э. д. с. — температура. Установлено, что т. э. д. с. с повышением температуры непрерывно возрастает с 13,5 до 20,5 мВ, проходит при температуре $\sim 2200^\circ$

через максимум, которому соответствует т. э. д. с. 21,2 мВ, и при последующем повышении температуры кривая снижается к оси температур. Таким образом, применение вольфрам-танталовой термодпары возможно только для измерения температуры менее 2000° .

Вследствие того, что вольфрам и тантал сильно окисляются на воздухе, термодпара, составленная из этих металлов, может применяться только в вакууме или в специальных защитных средах.

Проведена градуировка контактным методом платино-платинородневой термодпары, построена диаграмма т. э. д. с. — температура. Установлено, что кривая т. э. д. с. в интервале $1084-1500^\circ$ изменяется почти по прямой линии.

При помощи платино-платинородневой термодпары для определения контактным методом температур плавления металлических сплавов построены диаграммы плавкости систем титан — хром; титан — алюминий (до 10% Al), никель — молибден (до 35,9% Mo). Полученные диаграммы плавкости последних двух систем хорошо согласуются с литературными данными.

Контактный метод позволяет определять температуру плавления химически чистых металлов и различных металлических сплавов и на основе полученных данных строить диаграммы плавкости двойных и более сложных металлических систем, кристаллизующихся с образованием твердых растворов. В этом отношении контактный метод является весьма ценным в области физико-химического анализа металлических систем на основе тугоплавких металлов и в области металлургического производства различных сложнолегированных сплавов, температура плавления которых неизвестна.

В. С. Михеев

(Институт металлургии АН СССР)

КОНТАКТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Температуру кристаллизации металлов и металлических сплавов определяют термометрами, пользуясь градуировочной кривой т. э. д. с. — температура, или оптическими пирометрами с поправкой на абсолютно черное тело. Известны и другие способы определения температуры плавления металлов и сплавов (например, пироскопический — по склонению керамических конусов при их нагреве), сравнительные способы измерения температуры плавления (например, способ закалки металлических образцов и последующего изучения микроструктуры и установления по данным микроструктурного анализа температур начала оплавления сплавов).

Установлено, что измерение температуры металла в жидком и твердом состоянии при помощи термопары является более объективным и точным методом по сравнению с указанными выше другими методами. Более точные показания температуры термопара может дать в том случае, если ее горячий спай непосредственно будет введен в расплав, при этом тепловая инерция горячего спая термопары будет сведена к малым долям секунды. Однако измерение температуры большого количества жидкого металла невозможно вследствие распада горячего спая термопары при весьма длительном времени застывания расплавленного металла.

В данной работе производилось измерение т. э. д. с. при непосредственном соприкосновении горячего спая термопары с каплей металла, образующейся в точке площадью $1-2 \text{ мм}^2$ в момент расплавления металлического образца под действием электрического тока.

При помощи контактного метода по реперным точкам меди, никеля, железа, титана, ниобия и молибдена проведена градуировка вольфрам-танталовой термопары, построена кривая т. э. д. с. — температура. Установлено, что т. э. д. с. с повышением температуры непрерывно возрастает с 13,5 до 20,5 мВ, проходит при температуре $\sim 2200^\circ$

через максимум, которому соответствует т. э. д. с. 21,2 мВ, и при последующем повышении температуры кривая снижается к оси температур. Таким образом, применение вольфрам-танталовой термопары возможно только для измерения температуры менее 2000° .

Вследствие того, что вольфрам и тантал сильно окисляются на воздухе, термопара, составленная из этих металлов, может применяться только в вакууме или в специальных защитных средах.

Проведена градуировка контактным методом платино-платинородневой термопары, построена диаграмма т. э. д. с. — температура. Установлено, что кривая т. э. д. с. в интервале $1084-1500^\circ$ изменяется почти по прямой линии.

При помощи платино-платинородневой термопары для определения контактным методом температур плавления металлических сплавов построены диаграммы плавкости систем титан — хром; титан — алюминий (до 10% Al), никель — молибден (до 35,9% Mo). Полученные диаграммы плавкости последних двух систем хорошо согласуются с литературными данными.

Контактный метод позволяет определять температуру плавления химически чистых металлов и различных металлических сплавов и на основе полученных данных строить диаграммы плавкости двойных и более сложных металлических систем, кристаллизующихся с образованием твердых растворов. В этом отношении контактный метод является весьма ценным в области физико-химического анализа металлических систем на основе тугоплавких металлов и в области металлургического производства различных сложнoleгированных сплавов, температура плавления которых неизвестна.

В. Н. Еремско, Г. В. Зудилова и Л. А. Гавская
(Институт металлургии АН УССР)

О СТРОЕНИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ХРОМ — НИОБИЙ

С целью построения диаграммы состояния системы хром — ниобий исследовали строение плавящихся и приготовленных спеканием сплавов этих металлов.

Литые образцы приготовлены в высокочастотной печи в защитной атмосфере аргона. Исходными материалами были металлические порошки электролитического хрома и ниобия, из которых готовили смеси и прессовали брикеты. Эти брикеты и использовали в качестве шихты.

При изготовлении сплавов спеканием из смесей заданного состава также изготавливали брикеты, которые спекали токами высокой частоты при температуре 1530—1580° в атмосфере водорода.

Исследование литых и термически обработанных сплавов и сплавов, приготовленных спеканием, показало, что чистый хром имеет полиэдрическую структуру с неметаллическими включениями. Сплав с 1,6% Nb имел в отожженном состоянии также полиэдрическую структуру гомогенного твердого раствора.

В сплаве с 4,6% Nb наблюдается первое выделение эвтектики на границах зерен. С повышением содержания ниобия количество эвтектики увеличивается, достигая максимума при 33,1% Nb. Эвтектическая точка находится между 33 и 26% Nb, но значительно ближе к первому составу.

Исследование показало, что в изучаемой системе образуется металлическое соединение, содержащее около 47,3% Nb. Это соединение с компонентами дает эвтектики. Температура эвтектической кристаллизации интерметаллида с твердым раствором на основе хрома равна 1660°, а эвтектический состав — вблизи 31% вес. Nb; эвтектика металлического соединения с твердым раствором на основе ниобия кристаллизуется при 1710°, а эвтектический состав 66% вес. Nb.

На основе ниобия и хрома образуются первичные твердые растворы. Растворимость ниобия в хrome при 1350° составляет около 3% вес.

Я. Н. Ольшанский

(Институт геологических наук АН СССР)

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАВНОВЕСИЙ МЕТОДОМ ПАДАЮЩЕЙ КРУПИНКИ

Рассмотрены основные экспериментальные трудности при исследовании равновесий в области температур выше 2000°. Разработан теоретически и проверен на системе $MgO-SiO_2$ новый метод изучения равновесий, использующий большую скорость процессов при высоких температурах.

Опыты проводились на печи с нагревателем, выполненным в виде графитовой трубы длиной 800 мм и внутренним диаметром 17 мм. В печи достигалась температура до 3000°. Температуру измеряли оптическим пирометром.

Изучаемые вещества формовались в таблетки, обжигались, дробились и рассеивались на крупинки диаметром 0,2—0,5 мм. Метод требует тщательного истирания и перемешивания препаратов.

Метод опробован для определения температур плавления CaO , BeO , Mo и сплавов $Mo-W$, а затем и для проверки диаграммы состояния $MgO-SiO_2$.

Температура плавления MgO определена экстраполяцией и равна 2940°.

А. П. Пронов

(Институт металлургии АН СССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОДИСТЫХ И СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В задачу исследований входило определение жидкотекучести, пластичности при температуре кристаллизации, температуры ликвидуса, усадки в процессе кристаллизации и дальнейшего охлаждения.

Из приборов применяемых для определения жидкотекучести стали, наиболее удобным для практического применения в настоящее время является прибор Нехенди-Самарина (V-образная проба). Кроме определения

жидкотекучести, этот прибор можно также приспособить для определения другой важной характеристики металла — способности противостоять усадочным напряжениям при температуре кристаллизации или близкой к ней.

Жидкотекучесть металла, зависящая от его вязкости, поверхностного натяжения и образования поверхностных окисных пленок, при отливке слитков имеет большое значение. Из факторов, определяющих жидкотекучесть, в условиях производства стальных слитков имеет значение вязкость сплава. От этого свойства зависит скорость разлива и плотность строения слитка, способность пропитывать усадочные поры, образующиеся в центральных зонах слитков.

При температуре ниже ликвидуса течение стали по холодному литниковому каналу, по видимому, невозможно. Из 60 опытов по замеру температуры жидкой стали в процессе разлива в промежуточном ковше только один раз удалось зарегистрировать случай разлива. 1 т. стали с температурой на 4° ниже температуры ликвидуса в конце разлива-плавки, продолжавшейся 24 мин. при сильно разогретом промежуточном литниковом устройстве. При малом перегреве металл, как правило, застывал в литниковом канале. По пробе на жидкотекучесть Нехендзи-Самарина можно определить жидкотекучесть стали при определенном ее перегреве над ликвидусом (не менее 10°). Сталь с более низким перегревом при заполнении формы теряет перегрев и не затекает в узкий канал или затекает туда на 2—3 см.

Вследствие большой интенсивности охлаждения тонких образцов в металлической форме и спирали, заливаемой в земляную форму, эти пробы сравнительно мало чувствительны к большому перегреву над температурой ликвидуса, но они чувствительны к изменению содержания неметаллических включений. То и другое является достоинством проб.

Совместное определение жидкотекучести и пластичности стали при кристаллизации представляет большой интерес. Часто высокие показатели жидкотекучести и пластичности совпадают. Если испытания на жидкотекучесть и пластичность производятся при одинаковом перегреве над ликвидусом, то по пробе на жидкотекучесть и пластичность можно оценить свойства того или иного

сплава разных плавов. Однако есть марки стали, которые дают высокие показатели жидкотекучести и пластичности независимо от величины перегрева.

Определение усадки стали при кристаллизации имеет также большое значение. Значение имеет не только общая величина усадки, но и интенсивность ее развития в процессе кристаллизации и при температуре, близкой к ней. В этот момент в металле возникают горячие трещины, если имеется торможение усадки. Хотя эти трещины могут возникать в металле в его твердо-жидком состоянии, т. е. когда в нем образовался сплошной скелет кристаллов и еще остаются прослойки жидкости, но, как правило, эта жидкость в слитках железо-углеродистых сплавов не заполняет образующихся трещин. Развитие усадки, опережающее развитие прочностных и пластических свойств металла, является основной причиной образования горячих трещин.

И. А. Андреев и Б. З. Розенберг
(Ленинград)

АВТОМАТИЧЕСКАЯ ЦВЕТОВАЯ ПИРОМЕТРИЯ ЖИДКОС СТАЛИ В МАРТЕНОВСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Положительные результаты измерения цветной температуры жидкой стали разнообразных марок в ванне и струе, проведенные на лабораторной печи при помощи цветного пирометра ЦЭП-2, позволили перейти к контролю жидкого металла в условиях мартеновского производства.

На основании работ, проведенных на мартеновской печи, удалось разработать методику надежного температурного контроля при помощи ЦЭП-2 как по ходу мартеновского процесса (путем регистрации с ничтожной инерционностью температуры металла в специальной пробной ложке), так и при выпуске металла, на желобе мартеновской печи и на разливе.

Систематическое применение прибора ЦЭП-2 для контроля температуры струи стали на желобе при выпуске из мартеновской печи показало надежность измерения,

высококачественный характер записи, полное исключение влияния дыма на показания прибора.

Успешно проводились также измерения температуры стали в струе под ковшем при переливе.

Опыт применения ЦЭП-2 в мартеновском цехе позволяет заключить о высокой эффективности автоматического контроля цветовой температуры жидкой стали при помощи ЦЭП-2, необходимости быстрее широкого применения этого прибора в мартеновском производстве.

Для наиболее рационального применения приборов ЦЭП-2 в металлургическом производстве целесообразно включение их по схеме многоточечной регистрации.

СЕКЦИЯ НОВЫХ МЕТОДОВ ПЛАВКИ, ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

А. А. Фогель

(Институт металлургии АН СССР)

БЕСТИГЕЛЬНАЯ ПЛАВКА ПРИ ИНДУКЦИОННОМ НАГРЕВЕ

Анализ работы индукционных лабораторных печей показывает возможность нагрева и плавления металла со значительно меньшими потерями мощности, чем в настоящее время.

При большой мощности металл можно плавить в медном кристаллизаторе или на гарнисаже. Приведены схемы устройств для получения слитка в медном кристаллизаторе из проплавляемых цилиндрических заготовок и для плавки в металлизированном графитовом или спрессованном из металлического порошка тигле.

Поле большой напряженности внутри индуктора вытесняет расплавленный металл в сторону поля с меньшей напряженностью. При мощности 1,7 кВт над индуктором свободно плавает медная воронка с грузом весом 4,9 кг. Поле вытесняет жидкий алюминий из кристаллизатора вверх в виде длинного столбика. Таким путем наполняли жидким металлом изложницы, находившиеся над индуктором. При погружении индуктора в жидкий алюминий не происходило короткого замыкания, так как поле отгоняет металл от витка индуктора. При бестигельной плавке существует опасность вытекания тонкой струи расплавленного металла из общего объема, плавающего в воздухе.

Предложена конструкция индуктора, питаемого двумя частотами, из которых одна поддерживает металл во взвешенном состоянии, другая оплавляет его. При изменении напряженности и частоты поля изменяется диаметр струи металла, проходящего через индуктор. Струю алюминия таким способом уменьшали в 10 раз. Это явление можно использовать при непрерывной разливке стали, при непрерывной отливке труб, если вводить индуктор внутрь струи.

Описан способ плавления рифленых заготовок, позволяющий найти применение в зонной плавке металла.

А. Б. Березин и Ю. М. Степанов

(Ленинградский физико-технический институт АН СССР)

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

В связи с потребностью физики в полупроводниковых материалах возникла задача получения алюминия высокой чистоты с содержанием примесей не более $10^{-4}\%$.

Наиболее чистый алюминий, выпускаемый нашей промышленностью, марки АВ-000 содержит $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}\%$ примесей.

Для получения алюминия требуемой чистоты авторами был применен метод зонной плавки, с успехом применявшийся ранее для получения чистого германия и кремния.

Эффективность очистки от примесей определяется коэффициентом распределения их, который представляет собой отношение концентраций примесей в кристалле и расплаве при равновесном процессе кристаллизации:

$$K = \frac{C_s}{C_L}$$

Значение K обычно меньше единицы, так как растворимость примесей, как правило, увеличивается при расплавлении.

Коэффициент распределения может быть вычислен по соответствующей диаграмме состояния, но это затруд-

нено неопределенностью хода кривых ликвидус и солидус при очень малых концентрациях второго компонента, поэтому обычно коэффициент распределения определяется опытным путем.

Авторы определяли K для примесей (медь, кремний, железо, магний) методом выращивания малого кристалла из большого объема. При этом методе в процессе роста кристалла концентрация примесей в расплаве остается практически постоянной и K определяется непосредственно из указанного соотношения.

Алюминий расплавляется в графитовом тигле емкостью 1,5 л. Затравкой служит алюминиевый (АВ-000) квадратный стержень сечением 16 мм² и длиной 20 мм. Скорость вытягивания составляла 5 мм/час. Она, по литературным данным, обеспечивает условия кристаллизации, близкие к равновесным. После 3 час. скорость выращивания поднималась до 20 см/час. При такой скорости заметного разделения не происходило и $C_s = C_L$.

Коэффициент K определялся из данных спектрального анализа на участке, выращенном со скоростью 5 мм/час.

Полученные значения сравнивались с вычисленными из диаграммы состояния.

Хорошее совпадение отмечалось только для K меди, так как на диаграмме $\text{Cu} - \text{Al}$ линии солидуса и ликвидуса имеют постоянный наклон и K не зависит от концентраций.

При проведении зонной плавки K может быть вычислено из анализа кривых зависимости концентрации от длины стержня при равновесных условиях кристаллизации. Так как равновесные условия кристаллизации не соблюдаются, то могут быть получены только значения эффективных коэффициентов распределения, сравнение которых с истинными позволяет выбрать правильный режим.

Зонная плавка алюминия проводилась в графитовых лодочках при вакууме 10^{-5} мм рт. ст.

Лодочку с алюминиевым (АВ-000) стержнем сечением 16 мм², длиной 250 мм помещали в кварцевую трубку диаметром 12 мм. Трубка при шлифовывалась к вакуумной системе, обеспечивающей вакуум 10^{-5} мм рт. ст.

Зона плавления нагревалась трубчатой печью сопро-

тивления, длиной 3,5 см. Она укреплялась на каретке, которая приводилась в движение моторчиком Уоррена. Для получения устойчивой зоны кварцевая трубка охлаждалась водой.

Плавки проводились при двух скоростях движения каретки: 12 и 3 см/час. При скорости 12 см/час 16 проходов не дали заметного разделения примесей. При скорости 3 см/час после 10 проходов был получен стержень, не содержащий на $\frac{3}{4}$ длины следов примесей.

Спектральный анализ образцов, произведенный Физико-техническим институтом АН СССР и Государственным институтом редких металлов, дал сходные результаты (99,9999% Al).

Для оценки эффективности очистки авторами были построены кривые зависимости концентраций от расстояния на стержне. Кривые строились для образца, подвергнутого троекратной зонной плавке со скоростью 3 см/час. Анализ кривых показывает, что при кристаллизации в данных условиях равновесие установиться не успевает и значения K в этом случае далеки от равновесных.

Для достижения большей эффективности очистки предлагается применить принудительное перемешивание расплава путем высокочастотного нагрева или наложение ультразвукового поля.

Б. Е. Патон, Б. И. Медовар и В. Е. Патон
(Институт сварки АН УССР)

НОВЫЙ СПОСОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОТЛИВКИ СЛИТКОВ

В связи с возрастающей потребностью промышленности в металлах и сплавах с заданными свойствами недостаточно обеспечить высокую степень чистоты исходных материалов; требуется еще не допустить загрязнения металла в процессе его получения.

Институтом электросварки им. Е. О. Патона разработан способ электрической отливки слитков путем последовательного наплавления металла. В плавильном пространстве внутри медного или стального охлаждаемого водой

кокиля-кристаллизатора подается один или несколько расходуемых электродов. В начале процесса между электродами и поддоном возбуждается дуга, горящая под толстым слоем зернистого сварочного флюса, который, расплавляясь, становится электропроводным и шунтирует дугу. В результате дуга гаснет и начинается бездуговой сварочный процесс. При прохождении тока в жидком флюсо-шлаке выделяется тепло. Оно расходуется на плавление электрода, поддержание шлака и металла в расплавленном состоянии и теплоотвод в стенки кокиля.

Легирующие материалы подаются в плавильное пространство в виде проволоки или мелко измельченной крупки. Степень легирования слитка определяется соотношением количеств расплавленного электродного металла и легирующих элементов. Строгое постоянство этого соотношения обеспечивается специальным дозирующим устройством.

Для перемешивания шлака и металла в агрегате предусмотрено вращение поддона вместе со слитком относительно неподвижного кокиля. Применение трех сварочных электродов позволяет использовать трехфазную систему питания.

Процесс электрической отливки слитков может быть непрерывным. При этом можно отливать слитки диаметром 100—300 мм. В зависимости от формы кристаллизатора можно изготавливать слитки не только круглого, но и иного сечения. Способ позволяет отливать и полые слитки в виде труб различного профиля.

Опытно-производственный агрегат ЭСС-2 позволяет изготавливать сплошные и полые слитки длиной до 1500 мм. Его производительность 35—150 кг/час.

Особенности процесса: отсутствуют огнеупорные материалы в зоне плавления металла, шлак защищает металл от действия воздуха.

При этом к флюсам-шлакам предъявляются специальные требования.

Слитки, выплавленные этим методом, имеют четко выраженную осевую направленность кристаллов и отсутствие усадочной раковины. Выход годного чрезвычайно высок.

Несмотря на ряд недостатков, новый способ отливки слитков найдет применение в производстве высоколегиро-

ванных сталей и сплавов с особыми свойствами, получение которых в других металлургических агрегатах либо затруднено, либо связано с понижением качества.

М. И. Виноградов и Р. Е. Рыбчинский
(Научно-исследовательский вакуумный институт)

ТЕХНИКА ИСПАРЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ И ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ ПРИ ПОМОЩИ СФОКУСИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Рассматриваются два типа испарителей: с электростатической фокусировкой и с заворачиванием электронного пучка.

В испарителе первого типа источником электронов служит кольцевой катод из вольфрамовой проволоки, окруженной фокусирующими электродами. Анодом служит образец испаряемого металла, помещенный в углубление медного водоохлаждаемого тигля. Испаритель работает при падении напряжений между катодом и анодом 10 кВ и токе эмиссии до 100 мА. Фокусировка производится отрицательным потенциалом на фокусирующих электродах относительно катода (до 300 В).

Скорость испарения — около 1 мг/сек.

В испарителе второго типа для заворачивания электронного пучка применяется поперечное магнитное поле напряженностью 200—400 эрстед.

Применение магнитного поля позволяет значительно повысить скорость испарения и избежать сильного разрушения катода парами испаряющегося металла.

Применение испарителей целесообразно для нанесения тонких слоев тугоплавких и активных металлов, получения тонких свободных пленок металлов, для металлографических исследований конденсированных многокомпонентных систем по методу С. А. Векшинского. Целесообразно применение испарителей для плавки небольших образцов тугоплавких сплавов и металлов, а также для зонной плавки.

*Д. П. Зосимович,
Т. Ф. Францевич-Заблудовская,
А. И. Заяц, И. Р. Богатова,
И. Е. Нечаева и А. Т. Василько*

(Институт общей и неорганической химии АН УССР)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ — МОЛИБДЕН И НИКЕЛЬ — ВОЛЬФРАМ

В последнее время особое внимание уделяется методам получения сплавов молибдена, вольфрама и хрома с металлами железной группы.

Данная работа посвящена получению сплавов молибдена и вольфрама с никелем.

В предыдущих исследованиях, проведенных авторами, была выяснена возможность электрохимического получения таких сплавов с содержанием ~ 20% W из вольфрамистого и лимоннокислого электролитов.

Недостатками этих методов являлись недолговечность электролитов и загрязненность полученных осадков металлическими примесями.

В развитие этих работ была поставлена задача получения возможно более чистых сплавов никеля с 20% Mo и W и изыскание более долговечных и дешевых электролитов.

По мнению авторов, наиболее подходящим для этих целей является аммиачный электролит.

Авторами было изучено влияние концентрации аммиака в растворе, катодной плотности тока, температуры электролита, а также исследованы анодные процессы.

На основании полученных результатов сделаны следующие заключения.

Увеличение концентрации молибдена и вольфрама при данной концентрации никеля приводит к росту их процентного содержания в сплаве, если опыты проводятся при температуре ниже 30°. Однако это уменьшает выход по току.

Увеличение концентрации аммиака для сплавов обоих типов сопровождается ростом содержания никеля с одновременным падением выхода по току.

Повышение температуры процесса увеличивает выход по току.

С увеличением плотности тока содержание молибдена в сплаве падает; состав вольфрамовых сплавов в этом случае не меняется.

Для получения сплавов с одинаковым содержанием молибдена и вольфрама электролиты должны значительно отличаться по концентрации основных компонентов, что, видимо, связано с различной скоростью диффузии W- и Mo-содержащих ионов.

Опыты на укрупненных установках дают основание считать, что этот метод окажется пригодным для промышленного применения.

Полученные сплавы были достаточно чисты по металлическим примесям (менее 0,01%), но содержали значительное количество неметаллических примесей, в частности азот и кислород.

Д. А. Петров

(Институт металлургии АН СССР)

МЕТОДЫ ПЛАВКИ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ В ВАКУУМЕ

Полупроводники только при их крайне высокой химической чистоте пригодны для применения в технике.

Это основное требование определяет условия плавки этих материалов. Одно из важнейших условий — материал плавильного тигля. Для кремния этот вопрос не нашел пока окончательного решения. Поэтому в области полупроводниковой металлургии огромную важность приобретает проблема бестигельной плавки.

Вопрос этот может быть решен в различных вариантах с использованием зонной плавки, метода Вернейля, применяемого в настоящее время при изготовлении рубинов и других искусственных минералов, и других методов.

Германий и кремний, обладая высоким удельным сопротивлением, требуют для нагрева высокой частоты (от нескольких мегагерц до нескольких десятков мегагерц). Эта особенность требует разработки специальных генераторов для плавки полупроводников.

Требования к чистоте полупроводниковых материалов приводят к необходимости плавки их в вакууме или в атмосфере инертного газа. По той же причине рабочее

пространство печи для плавки не должно содержать легко испаряющихся материалов, высокая температура должна быть сосредоточена по возможности в ограниченном объеме.

Д. А. Петров

(Институт металлургии АН СССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Понятие «чистый металл» достаточно условно.

В любом так называемом «химически чистом» веществе содержание примесей может оказаться достаточно большим, чтобы заметно повлиять на изменение свойств действительно чистого вещества.

При процессах кристаллизации условность понятия «чистое вещество» проявляется особенно ярко.

Вследствие меньшей растворимости примесей в кристалле, чем в расплаве, примесь отщепляется растущим кристаллом в расплав, который вследствие этого постепенно обогащается примесью.

Растущие в жидкости кристаллы получают неравномерного состава: с меньшим содержанием примесей в начале кристаллизации и с большим содержанием в конце кристаллизации.

Этот факт по-разному проявляется в разных условиях кристаллизации: в форме внутрикристаллической ликвации при получении металлических слитков, в форме неравномерного распределения примесей по длине слитка при выращивании монокристаллов и т. д.

Неравномерное распределение примеси в чистом веществе обнаруживается в его структуре и в свойствах в различных формах: в периодическом распределении примеси в кристаллах, в периодичности изменения свойств вещества и т. д.

Применение специальных мер позволяет предотвратить неравномерное распределение примесей при кристаллизации и обеспечить постоянство свойств в объеме вещества.

В. П. Феџотов

(Институт металлургии АН СССР)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Приведен краткий обзор существующих методов определения азота в металлах и сплавах.

Метод Кельдаля является наиболее точным и надежным методом определения азота в металлах и сплавах. Описывается один из вариантов этого метода, предложенный Генерозовым. В последний были внесены некоторые конструктивные и методические изменения, состоящие в том, что вода и аммиак отгоняются в приемник, в котором осуществляется непрерывное титрование аммиака. Приемник соединен с водоструйным насосом, который пропускает через систему очищенный атмосферный воздух и обеспечивает необходимый «барботаж» в приемнике и колбе Кельдаля.

Два аппарата работают от одного насоса одновременно: один дает поправку на холостой опыт, другой — процент азота в образце. При этом желательно использовать катализатор, обеспечивающий наиболее полное выделение аммиака. Предлагаются наиболее целесообразные способы растворения некоторых чистых металлов (ванадия, титана, хрома), сплавов и сталей, содержащих кремний, титан, никель, ванадий, вольфрам и т. д.

Г. В. Мусорин и А. И. Холодов

(Уральский политехнический институт)

ПРИБОР ДЛЯ УСКОРЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ТВЕРДОЙ СТАЛИ

Прибор для определения содержания водорода в стали состоит из кварцевой печи, манометра Мак-Леода, форвакуумного насоса и соединительных деталей. Образец нагревается в печи до 650—700°, выделяющийся из него водород путем соответствующих операций направляется в замкнутый калиброванный объем. Измеряют давление собранного H_2 и соответствующим расчетом определяют

концентрацию H_2 в анализируемом образце. Анализ образца продолжается 20—26 мин.

Приведена схема прибора и метод расчета содержания H_2 в металле.

Прибор отличается простотой, компактностью, надежностью конструкции и управления.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ

Е. Ф. Петрова и Л. А. Шварцман. Влияние легирующих элементов на термодинамическую активность углерода в γ -железе	3
И. И. Корнилов. Методы исследования многокомпонентных систем на основе железа	4
П. Я. Сальдау. Исследования диаграмм состояния систем из высокоокислительных окислов	6
С. И. Филиппов. Кинетика процесса обезуглероживания стали	6
В. В. Аверин, А. Ю. Поляков и А. М. Самарин. Растворимость и активность кислорода в жидких железах, никеле и кобальте и их сплавах	7
Н. А. Ватолин и О. А. Есин. Влияние различных элементов на растворимость углерода в жидком железе	8
В. Н. Шихов и О. А. Есин. Методика применения радиоактивных изотопов для исследования кинетики взаимодействия металла со шлаком	9
А. И. Холодов и Г. В. Мусорин. Прибор для измерения скорости разлики стали	10
Н. Г. Богданова, П. Л. Грузин, Г. И. Ермолаев и И. Д. Никулинский. Изучение движения металла и распределения легирующих элементов в мартеновских печах различной емкости при помощи радиоактивных изотопов	11
А. Г. Колесников и В. Н. Маслова. Изучение проникновения угреющих засыпок в тело слитка при помощи радиоактивных элементов	12
Е. С. Калинин и А. М. Самарин. Влияние сифонного припаса на загрязнение шарикоподшипниковой стали неметаллическими включениями	14
М. И. Гольдштейн, И. Е. Болотов и П. В. Скляев. Исследование ливацонных явлений в стальном слитке при помощи радиоактивных изотопов	15

Л. Н. Карагинцева. Определение источников загрязнения шарикоподшипниковой стали при помощи радиоактивных изотопов	16
Р. Е. Рыбчинский и М. И. Меньшиков. Масс-спектрометр МАГ-3 для непрерывного анализа газовых смесей	16
А. М. Григорьев. Методы и аппаратура для измерения низких давлений	18
Д. Я. Свет и Е. С. Липин. Автоматический фотоэлектронный цветовой пирометр ЦЭП-2	19
Е. Э. Спектор. Методы измерения температуры при плавке в вакууме	20
М. Я. Меджибожский. Применение термомпар погружения для определения подъема температуры мартеновской ванны при вдувании в металл сжатого воздуха	21
П. Т. Орешкин. Термисторы на высокие температуры	21
С. Г. Отливанов и И. А. Соколов. Производственный контроль температуры жидкой стали термомпарами	23
Н. И. Сведо-Швец и М. В. Приданцев. Термомпара для кратковременного измерения температур, достигающих 2300°	24
А. А. Рудницкий и И. И. Тюрин. Термомпары для измерения высоких температур	25
А. М. Самарин и Д. Я. Свет. Фотоэлектрическая пирометрия жидкого металла	26
Д. Я. Свет. Упрощенные системы объективной пирометрии по спектральному отношению	27
Р. А. Рябов и П. В. Гельд. Скорость диффузии водорода в сталях при высоких температурах	28
Л. И. Иванов, И. С. Куликов и М. П. Матвеева. Методы измерения термодинамических констант металлов и сплавов при высоких температурах	29
В. Т. Борисов, В. М. Голиков и Б. Я. Любов. Об абсорбционном методе изучения диффузии по границам зерен металлов	30
Я. И. Ольшанский. О некоторых явлениях в телах со смешанной электронно-ионной проводимостью	31

СЕКЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

С. И. Попель и О. А. Есин. Методы измерения поверхностного натяжения жидких металлов и шлаков	33
А. М. Корольков. Поверхностное натяжение и жидкотекучесть сплавов на основе алюминия и цинка	34

В. Н. Еременко, Ю. Н. Иващенко и В. И. Ниженко. Измерение поверхностного натяжения металлов методом неподвижной капли	37
А. М. Чернышев. Вискозиметрия шлаков	37
Г. В. Мусорин и А. И. Холодов. Вязкость электросталеплавильных шлаков	39
А. Ю. Дидабаяев. Вискозиметр, работающий по принципу электромагнитной индукции	40
Н. А. Торопов и И. А. Бондарь. Влияние фтористого кальция на процессы кристаллизации в тройной системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	41
Б. М. Лепинских и О. А. Есин. Измерение электропроводности титанистых шлаков	42
Ю. М. Шашков. Метод измерения электропроводности расплавленных шлаков	43
Ю. П. Накитин и О. А. Есин. Измерение плотности заряда поверхности жидкого металла, контактирующего со шлаком	44
В. В. Михайлов и С. Г. Братчиков. Методика определения теплот образования шлаков и теплот испарения гидратной влаги железных руд	45
М. В. Носек и И. А. Онаев. Метод количественного термического анализа для определения теплосодержания и теплопотребления продуктов металлургических плавов	46
В. М. Щедрик. Лабораторная установка для исследования высокотемпературных восстановительных процессов под давлением	47
А. А. Вертман и А. М. Самарин. Установка для изучения кинетики реакций восстановления окислов углеродом в вакууме	48
Ф. Я. Галахов. Закалочная микропечь на температуру до 2500°	49
В. С. Михеев. Контактный метод определения температуры плавления металлов и некоторых металлургических сплавов	50
В. Н. Еременко, Г. В. Зудилова и Л. А. Гаевская. О строении сплавов системы хром — ниобий	52
Я. И. Ольшанский. Изучение высокотемпературных равновесий методом падающей крупинки	53
А. П. Пронов. Исследование свойств железо-углеродистых и специальных сплавов в жидком состоянии и при температуре кристаллизации	53
И. А. Андреев и Б. З. Розенберг. Автоматическая цветовая пирометрия жидкой стали в мартеновском производстве	55

СЕКЦИЯ НОВЫХ МЕТОДОВ ПЛАВКИ, ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

А. А. Фачель. Бесстыгильная плавка при индукционном нагреве	57
А. Б. Березин и Ю. М. Степанов. Получение алюминия высокой чистоты методом зонной плавки	58
Б. Е. Патон, Б. Н. Медовар и В. Е. Патон. Новый способ электрической отливки слитков	60
М. И. Виноградов и Р. Е. Рыбчинский. Техника испарения тугоплавких и химически активных металлов в вакууме при помощи сфокусированного электронного пучка	62
Д. П. Зосимович, Т. Ф. Франценич-Заблудинская, А. И. Зайц, И. Р. Богатова, И. Е. Нечаева и А. Т. Васько. Электрохимическое получение чистых сплавов никель — молибден и никель — вольфрам	63
Д. А. Петров. Методы плавки германия и кремния в вакууме	64
Д. А. Петров. Исследование процессов кристаллизации чистых металлов	65
В. П. Федотон. Определение азота в металлах и сплавах	66
Г. В. Мусорин и А. И. Холодов. Прибор для ускоренного определения содержания водорода в твердой стали	66

Sanitized Copy Approved for Release 2010/01/25 : CIA-RDP80T00246A032100120001-1

Сдано в набор 7/VI 1956 г. Подп. и печать 18/VI 1956 г.
Формат бум. 84×108/16. Тираж 900 экз.
Печ. л. 2,29 = 3,69. Уч.-изд. л. 3,4. Т-65293. Изд. № 1874.
Тип. зак. № 529
Бесплатно

Издательство Академии наук СССР,
Москва, Б-64, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР,
Москва, Г-39, Шубинский пер., д. 10

Sanitized Copy Approved for Release 2010/01/25 : CIA-RDP80T00246A032100120001-1

Sanitized Copy Approved for Release 2010/01/25 : CIA-RDP80T00246A032100120001-1

Бесплатно

Sanitized Copy Approved for Release 2010/01/25 : CIA-RDP80T00246A032100120001-1

Sanitized Copy Approved for Release 2010/01/25 : CIA-RDP80T00246A032100120001-1

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

А.М. САМАРИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ



Издательство Академии наук СССР
Москва 1956

Sanitized Copy Approved for Release 2010/01/25 : CIA-RDP80T00246A032100120001-1

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
13	3 стр.	(6)	(9)
18	ф-ла (14)	$\Pi_{2(r)}$	$\pi \Pi_{2(r)}$
24	Табл. 1, 3-я стр., 7 стр.	P_{CO}	P_{CO_x}
30	9—8 стр.	в концентрации	концентраций
34	ф-ла (32) и (33)	$FeOCr_2O_3$	$FeOCr_2O_{3(r)}$
63	ф-ла (77)	$\lg f_O^{(C)}$	$\lg f_O^{(2)}$
98	22 стр.	части	частич
110	18 стр.	[% S]	[% S]
112	Подпись под рис. 48	титле важен	титле
127	14 стр.	$K = \frac{P_{CO}}{[a_O] [a_S]}$	$K' = \frac{[a_O] [a_S]}{P_{CO}}$
152	7 стр.	$\left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right) [a_S]$	$\left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right) [a_S]$
	14 стр.	$\Delta \bar{F}_i = RT \ln a_i$	
	15 стр.	$\Delta \bar{F}_i = nFE$	$\Delta \bar{F}_i = -nFE$
160	1 стр.	Бодесникова Т. П., Самарин А. М.	Бодесникова Т. П.

А. М. Самарин

Sanitized Copy Approved for Release 2010/01/25 : CIA-RDP80T00246A032100120001-1

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

А.М. САМАРИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ



Издательство Академии наук СССР
Москва — 1956

Sanitized Copy Approved for Release 2010/01/25 : CIA-RDP80T00246A032100120001-1

АННОТАЦИЯ

В книге изложены основные положения теории и практики раскисления стали. На основании новейших данных определено поведение кислорода в жидком железе и влияние элементов-раскислителей на растворимость и термодинамическую активность кислорода в жидкой стали. Дана оценка различным факторам, влияющим на образование и удаление неметаллических включений из стали. Особо отмечено значение вторичного окисления стали при ее выпуске из печи и разливке. Рассмотрена связь между раскислением и десульфурацией, взаимодействие между азотом и элементами-раскислителями. Изложена теория раскисления стали в вакууме, приведены результаты исследований по повышению качества стали за счет ее обработки в ковшах под вакуумом и выплавки в вакуумных печах.

Книга рассчитана на инженери-технических и научных работников в области металлургии стали. Она может быть использована студентами старших курсов металлургических вузов и аспирантами.

ОТ АВТОРА

На III конференции по физико-химическим основам производства стали был прочитан цикл лекций на тему «Физико-химические основы раскисления стали». Стенограммы этих лекций и являются содержанием настоящей книги. При подготовке к печати в текст стенограмм внесены некоторые дополнения и изменения, учитывающие замечания товарищей, а также новые работы, опубликованные после конференции.

ВВЕДЕНИЕ

Кислород является непременным участником современных процессов производства железа и стали. Получение стали в конвертерах, мартеновских и электрических печах невозможно без обезуглероживания жидкого металла. Обезуглероживание необходимо не только для рафинирования чугуна, но и для ускорения и равномерного нагрева ванны жидкого металла, для интенсификации очищения стали от водорода, азота и других вредных примесей.

При выплавке стали в конвертерах и мартеновских печах равновесие между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе, достигается редко. Это значит, что прекращение обезуглероживания после достижения заданного содержания углерода возможно лишь путем снижения концентрации кислорода, растворенного в металле.

Если и можно довести реакцию взаимодействия углерода с кислородом до равновесного состояния, то нельзя устранить выделение окиси углерода из стали при затвердевании последней. Понижение температуры повышает активность растворенного углерода и вызывает смещение равновесия экзотермической реакции углерода с кислородом в сторону образования окиси углерода. Уменьшение растворимости как углерода, так и кислорода в железе с понижением температуры также благоприятствует развитию реакции обезуглероживания. Таким образом, получение плотных слитков и отливок исключено, даже если содержание кислорода в жидкой стали перед ее выпуском из печи отвечало состоянию равновесия с углеродом. Устранить взаимодействие между углеродом и кислородом после выпуска стали из печи, очевидно, можно в том случае, если концентрация растворенного кислорода будет ниже отвечающей равновесию с углеродом при температурах вплоть до затвердевания стали.

Наличие в жидкой стали растворенного кислорода, как известно, определяет степень и скорость очищения металла не

только от углерода, но и от фосфора, серы, обуславливает степень окисления легирующих элементов.

Получение стали с минимальным содержанием кислорода является основной, но не единственной задачей процесса раскисления стали. Необходимо иметь в виду, что раскисление, обеспечивая получение плотных слитков и отливок, оказывает существенное влияние на основные свойства железа и стали, так как, во-первых, благодаря снижению концентрации растворенного кислорода в значительной степени устраняется его вредное влияние на сталь и особенно на мягкое железо; во-вторых, повышается степень очищения жидкой стали от серы, а изменение состава и, в соответствии с этим, изменение формы, размера и распределения сернистых включений в стали может снизить вредное влияние серы на свойства стали; в-третьих, наличие нерастворимых в жидкой стали частиц окислов, сульфидов и нитридов увеличивает число центров и скорость кристаллизации стали или, другими словами, оказывает влияние на размер первичного зерна, его рост при высоких температурах, и все это изменяет восприимчивость стали к термической обработке, результаты которой и обуславливают механические, электротехнические, антикоррозионные и другие свойства стали.

В первом приближении можно принять, что задачей раскисления является очищение жидкой стали от кислорода. Это достигается путем снижения концентрации растворенного в жидкой стали кислорода и удаления из стали частиц продуктов реакций раскисления, если эти частицы нерастворимы в жидкой стали.

Установление влияния кислорода на процессы сталеварения, выявление оптимальных условий для очищения жидкой стали от кислорода и определение влияния раскисления на свойства стали требуют:

1) изучения влияния различных факторов на растворимость кислорода в жидком железе;

2) определения раскислительной способности отдельных элементов;

3) исследования процессов образования частиц продуктов реакции раскисления и взаимодействия этих окислов с сульфидом, в первую очередь;

4) оценки влияния различных факторов на скорость очищения жидкой стали от продуктов реакций раскисления.

К настоящему моменту выполнено значительное количество исследований, результаты которых более отчетливо характеризуют отдельные стадии процесса раскисления стали и позволяют оценить возможности получения стали с минимальным содержанием в ней неметаллических включений.

В цикле лекций кратко изложены результаты выполненных исследований и определены некоторые общие положения процесса раскисления стали. Большинство этих положений основано на экспериментальных результатах, полученных советскими исследователями, которые с достаточной полнотой разработали теорию строения металлургических шлаков, определили равновесное состояние многих реакций раскисления, установили методы как выделения из стали частиц продуктов реакции раскисления, так и анализа частиц, сделали попытку вскрыть механизм образования и изменения в жидкой стали частиц продуктов реакций раскисления, изучили влияние раскисления на свойства стали.

Нет сомнения в том, что результаты этих экспериментальных исследований в последующем будут уточнены, но эти уточнения не могут повлиять на основные положения, которые уже теперь должны быть учтены в практике раскисления стали.

Глава I ЖЕЛЕЗО И КИСЛОРОД

Кислород, элемент с ярко выраженными металлоидными свойствами, обладает сильным сродством к железу.

Образование оксидов железа FeO (вюстит), Fe_3O_4 (магнетита) и Fe_2O_3 (гематита) зависит от окислительного потенциала газовой фазы, находящейся в контакте с железом, на устойчивость оксидов железа изменяется с температурой.

Диаграмма состояния системы $\text{Fe}-\text{O}$ приведена на рис. 1. В области высоких концентраций кислорода устойчивыми оксидами железа являются гематит и магнетит, которые образуют растворы в широком интервале изменения концентрации кислорода. Нижний оксид железа (вюстит) устойчив в области высоких температур; ниже 572° этот оксид переходит в магнетит с отделением железа.

Содержание кислорода в вюстите, как установлено многими исследователями, не отвечает стехиометрическому соотношению между железом и кислородом в этом оксиде. Обозначая вюстит формулой FeO_{1+x} , мы признаем наличие избыточного кислорода, причем значение x обусловлено температурой и давлением кислорода и газовой фазы, находящейся в равновесии с этим оксидом.

О. А. Есин и П. В. Гельд [2] отсутствие стехиометрического соотношения в низшем оксиде железа объясняют тем, что кислород входит в решетку вюstitа, замещая при этом одну группу FeO . В соответствии с этим следует признать, что в вюстите представлено, очевидно, как двух-, так и трехвалентное железо или, другими словами, в вюстите всегда в какой-то доле, помимо закиси, представлен и оксид железа.

Левая часть диаграммы состояния железо—кислород имеет непосредственное отношение к процессам сталеварения и к рассмотрению вопросов, связанных с установленным влиянием кислорода на свойства железа и стали.

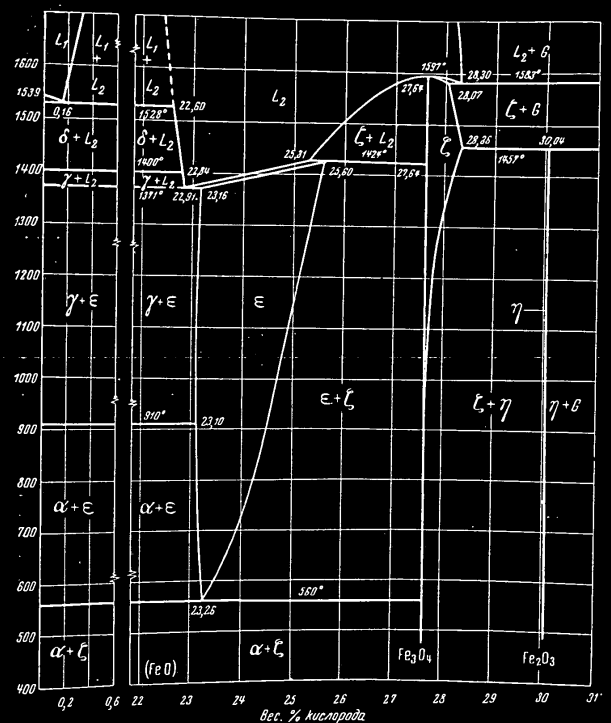


Рис. 1. Диаграмма состояния системы железо — кислород [1]

Зависимость растворимости кислорода в жидком железе от температуры представлена линией, разделяющей области L_1 и $L_1 + L_2$. Предельная растворимость кислорода в железе при температуре плавления последнего составляет 0,21 процента.

Наличие в железе растворенного кислорода вызывает искажение решетки металла, следствием чего является изменение механических, магнитных, электрических и других свойств железа.

Следует отметить, что в отличие от ранее опубликованных данных ([4] и рис. 1), растворимость кислорода в γ -железе

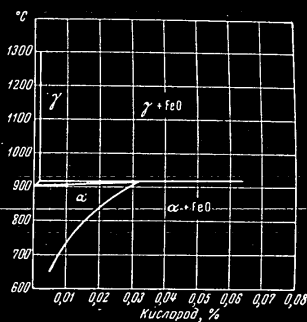


Рис. 2. Растворимость кислорода в α и γ железе [3]

во много раз меньше, чем в α -железе. Влияние температуры на растворимость кислорода в α и γ железе представлено на рис. 2. Понижение температуры вызывает скачкообразное изменение растворимости кислорода при переходе из γ - в α -железо и резко уменьшает растворимость его в α -железе. Это изменение растворимости, сопровождающееся выпадением из раствора кислорода, и является основной причиной старения железа, вследствие которого существенно изменяются свойства металла. Таким образом, если кислород удерживался в α -железе и раствор оказался по каким-то причинам не разложившимся, то при переходе из α - в γ -железо вследствие резкого понижения растворимости кислорода старение железа неизбежно. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при выборе мягкого железа, скажем котельного, предназначенного для службы при повышенных температурах.

К настоящему времени получены достоверные данные относительно влияния температуры на растворимость кислорода в жидком железе и изучено влияние состава шлака на распределение кислорода между жидким железом и шлаком. Повышение точности результатов эксперимента достигнуто за счет применения термопар погружения при измерении температуры, улучшения техники отбора проб металла и шлака и использования более совершенной аппаратуры для определения содержания в металле кислорода.

Тэйлор и Чипман [5] определили растворимость кислорода в жидком железе, находящемся в контакте с закисью железа. Использование вращающейся индукционной печи, по заявлению авторов этого исследования, устранило контакт шлака со стенками тигля и, как следствие этого, — загрязнение шлака другими окислами.

Влияние температуры на растворимость кислорода в жидком железе или, иначе, зависимость константы равновесия реакции

$$\begin{aligned} (\text{FeO}) &= [\text{O}]; \\ K_0 &= \frac{[\% \text{O}]}{(\text{FeO})_l} \end{aligned} \quad (1)$$

от температуры Тэйлор и Чипман представили уравнением

$$\lg [\% \text{O}] = -\frac{6320}{T} + 2,734. \quad (2)$$

В уравнении (1) концентрация кислорода в шлаке обозначена через (FeO) — суммарную концентрацию закиси железа, так как в равновесии с железом находится наряду с закисью железа и окись железа. Принимают, что последняя на границе шлак — металл переходит в закись железа; отсюда

$$(\text{FeO})_l = (\text{FeO}) + 3(\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

Шлаки, естественно, являются многокомпонентными растворами, и поэтому распределение кислорода между подобными шлаками и жидким железом определяется концентрацией закиси железа в шлаке только в том случае, если шлаки являются идеальными растворами и коэффициент активности закиси железа равен единице.

Активность закиси железа в каком-либо шлаке можно представить в виде отношения содержания кислорода в жидком железе $[\% \text{O}]_x$, находящегося в равновесии с этим шлаком, деленного на содержание кислорода в жидком железе, находящемся в равновесии с чистой закисью железа, при той же самой температуре $[\% \text{O}]_{\text{max}}$ или

$$a_{(\text{O})} = \frac{[\% \text{O}]_x}{[\% \text{O}]_{\text{max}}}. \quad (3)$$

Трудно представить, что шлаки являются идеальными растворами и что активность закиси железа в них равна мольной доле этого окисла в шлаке. Из практики сталеварения известно, что окислительная способность шлака по отношению к

жидкому металлу зависит не только от содержания в шлаке закиси железа, но и от наличия в нем таких окислов, как кремнезем, окись кальция и другие.

Результаты экспериментальных определений, выполненных Чипманом совместно с Гэйлором и Феттерсом [5, 6] были использованы для вычисления активности закиси железа в шлаках различного состава. Было показано, что в шлаках, состоящих как из закиси железа и окиси кальция, так и из закиси железа, окиси кальция и кремнезема наблюдается отклонение от идеального.

Следовательно, константа равновесия реакции (1) должна быть представлена отношением концентрации кислорода в железе к активности закиси железа в шлаке, т. е.

$$K_O = \frac{[\%O]}{a_{(FeO)}} \quad (4)$$

Коэффициент активности чистой закиси железа, так же как и кислорода, растворенного в жидком железе, равен единице. В шлаках, содержащих, кроме закиси железа, другие окислы, активность закиси железа можно принять равной действительной концентрации этого окисла — концентрации той закиси железа, которая способна к передаче кислорода из шлака в металл.

Если $a_{(FeO)} = \frac{[\%O]}{K_O}$ и для шлака из чистой закиси железа $\gamma_{(FeO)} = 1$, а содержание кислорода в жидком железе, находящемся в равновесии с этим шлаком, соответствует пределу растворимости $[\%O] = [\%O]_{\max}$, то $K_O = [\%O]_{\max}$, т. е. активность закиси железа в шлаке действительно определяется уравнением (3).

Например, при 1600° максимальная растворимость кислорода в жидком железе, находящемся под шлаком из чистой закиси железа, равна 0,23 процента, а активность закиси железа в том или ином шлаке, отличающемся по составу от чистой закиси железа, при той же температуре будет равна

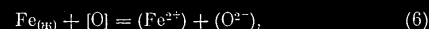
$$a_{(FeO)} = \frac{[\%O]}{0,23} \quad (5)$$

Если в жидком железе, находящемся под шлаком, содержащим 26,4% FeO, 5,2% Fe₂O₃, 19% CaO, 38,38% SiO₂, 10,76% MgO и 0,55% Al₂O₃ при 1600° растворено 0,093% кислорода, то активность закиси железа в этом шлаке равна $a_{(FeO)} = 0,093 : 0,23 = 0,4$.

Значения активности закиси железа в шлаках при 1600° были вычислены и опубликованы [7].

Изменение активности закиси железа в шлаках в зависимости от состава последних многие авторы объясняют наличием в шлаках различных соединений между окислами — компонентами шлака. Наличие подобных соединений в подавляющем большинстве случаев является произвольным допущением, позволяющим получить лишь поправки, необходимые при соответствующих расчетах; но эти поправки носят формальный характер и не отражают сущности явления.

Расплавленные шлаки, как экспериментально установлено главным образом советскими исследователями, являются ионными растворами. Если это так, то окисление железа, находящегося в контакте с чистой закисью железа, должно быть представлено уравнением



т. е. наличие в жидком железе растворенного атомарного кислорода является следствием перехода из шлака в металл ионов кислорода.

Зависимость константы равновесия реакции (6)

$$K_O^u = \frac{a_{(Fe^{2+})} a_{(O^{2-})}}{[\%O]} \quad (7)$$

от температуры определяется уравнением

$$\lg K_O^u = -\frac{6000}{T} - 2,57. \quad (8)$$

Окислительная способность реальных шлаков зависит от концентрации в них сложных анионов, т. е. определяется степенью отклонения расплавленного шлака как раствора от идеального. Например, шлаки, содержащие выше 10% кремнезема, уже не являются идеальными растворами.

Константа равновесия реакции (6), с учетом состава промышленных шлаков должна быть представлена уравнением

$$K_O^u = \frac{f_{(Fe^{2+})} N_{(Fe^{2+})} f_{(O^{2-})} N_{(O^{2-})}}{[\%O]}, \quad (9)$$

где N — ионные доли ионов железа и кислорода в шлаке.

Активность закиси железа в шлаке, свободном от кремнезема, равна ее молярной доле, т. е. в этом случае активность катионов железа равна молярной доле $a_{(Fe^{2+})} = N_{(Fe^{2+})}$ и коэффициент активности катионов железа $\gamma_{(Fe^{2+})} = 1$.

В шлаке, состоящем только из закиси железа $N_{(Fe^{2+})} = N_{(O^{2-})} = 1$ в этом случае уравнения (7) и (6) примут следующий вид

$$K_O^u = \frac{1}{[\%O]}.$$

Коэффициент активности катиона железа для реальных шлаков можно принять равным единице и считать, что отклонение расплавов этих шлаков от идеального является следствием изменения активности аниона кислорода под влиянием наличия в шлаке других ионов, кроме катиона железа. В этом случае

$$K_0^{\pm} = \frac{N_{(Fe^{++})} f_{(O^{--})} N_{(O^{--})}}{[\% O]} \quad (10)$$

В окислительных шлаках отклонения от идеального поведения вызваны главным образом наличием кремнезема. Данные различных исследователей были использованы при установлении влияния анионов SiO_4^{4-} на коэффициент активности аниона

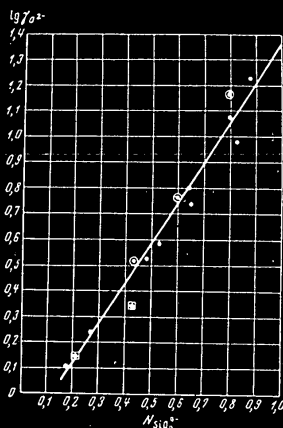


Рис. 3. Зависимость коэффициента активности аниона кислорода от концентрации кремнекислородного аниона [8]

кислорода и сложных анионов кремния, фосфора и алюминия. Определив таким образом окислительную способность шлака, мы признаем, что окислы металлов CaO , FeO , MnO , MgO в отношении создания окислительного потенциала шлака — концентрации в нем анионов кислорода равноценны, так как

$$\lg f_{(O^{--})} = 1,53 N_{(SiO_4^{4-})} - 0,17, \quad (11)$$

которое определяет положение прямой на рис. 3. В упомянутом исследовании [8] было установлено, что аналогичное влияние на коэффициент активности аниона кислорода в шлаках оказывают сложные анионы фосфора; мы можем добавить — и алюминия.

Таким образом, окислительная способность шлаков определяется концентрацией в них анионов

диссоциация любого из перечисленных металлических оксидов приводит к возникновению в шлаке аниона кислорода. Подобная оценка металлических оксидов, как показал О. А. Если [9], является недостаточной. Переход аниона кислорода из шлака в металл сопровождается нарушением электронейтральности двух соприкасающихся фаз. Наличие скачка потенциала на границе раздела этих фаз может быть устранено, если переход аниона кислорода в железо будет сопровождаться переходом в шлак какого-либо аниона или какого-либо катиона из шлака в железо; в этих случаях электронейтральность будет сохранена. Наиболее вероятен переход из шлака, одновременно с анионом кислорода, катиона железа; практически не могут переходить из шлака в железо катионы кальция и магния. В этом отношении, следовательно, металлические оксиды, присутствующие в шлаках, неравноценны. Чем же определяется окислительная способность шлака?

Окислительная способность шлака, если мы признаем расплавленные шлаки как ионные растворы, определяется значением произведения ионных долей кислорода и железа, растворенных в шлаке $N_{(Fe^{++})} N_{(O^{--})}$ или, что более точно, $N_{(Fe^{++})} \times f_{(O^{--})} N_{(O^{--})}$.

В чем заключается основное расхождение с ранее принятыми положениями? Ранее считали, что окислительный потенциал шлака определяется концентрацией в нем оксидов железа или, приняв во внимание ионную природу связей в шлаках, произведением концентрации катионов железа и анионов кислорода. Но в этом случае анионы кислорода могли возникнуть лишь в результате диссоциации закиси железа. Ныне мы считаем, что все анионы кислорода, которые возникли в результате диссоциации оксидов металлов, являются создателями окислительного потенциала шлака. Коэффициент активности анионов кислорода учитывает, что наряду с катионами железа и анионами кислорода в шлаках присутствуют и более сложные анионы, наличие которых приводит к понижению активности анионов кислорода.

Из практики сталеварения известно, что высокая окислительная способность шлака может быть обеспечена за счет повышения в нем концентрации оксидов железа и высокой концентрацией активных анионов кислорода; последние, при прочих равных условиях, достигается путем снижения содержания в шлаке кремнезема.

Увеличению скорости перехода кислорода из шлака в металл способствуют снижение вязкости шлака, что может быть достигнуто путем изменения его состава или степени нагрева и уменьшением градиента концентрации кислорода в шлаке за счет главным образом перемешивания.

Предельное содержание кислорода, растворенного в жидком металле при выплавке стали в мартеновских и электрических печах в конце окислительного периода плавки, или активность кислорода в жидком металле зависит не только от состава шлака и температуры, но и от концентрации в металле других элементов, в первую очередь углерода.

Осуществление процесса обезуглероживания возможно, если концентрация кислорода, растворенного в жидком металле — $[\%O]_p$, будет выше отвечающей равновесию с углеродом — $[\%O]_c$ при данной температуре. В свою очередь переход кислорода из шлака в металл возможен, если фактическая концентрация кислорода в металле — $[\%O]_p$ ниже концентрации, определяемой значением коэффициента распределения кислорода между шлаком и металлом — $[\%O]_m$. Другими словами, процессе обезуглероживания возможен при соблюдении следующего неравенства

$$[\%O]_m > [\%O]_p > [\%O]_c. \quad (12)$$

Заключение

Концентрация кислорода, растворенного в жидком железе, находящемся в контакте со шлаками различного состава, может быть определена с учетом концентрации в шлаке катионов железа и активности аниона кислорода, так как от этих значений в основном зависит окислительный потенциал шлака.

В практике сталеварения увеличение концентрации окислов железа и уменьшение концентрации сложных анионов в шлаке, повышение температуры и снижение вязкости шлака используют для повышения окислительного потенциала шлака и ускорения перехода кислорода из шлака в металл.

Концентрация кислорода в жидком металле в конце окислительного периода плавки зависит главным образом от содержания в металле углерода.

Глава II

РАСКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Снижение концентрации растворенного в жидкой стали кислорода достигается путем образования нерастворимых в металле окислов элементов, обладающих большим сродством к кислороду, чем железо. Степень понижения концентрации растворенного кислорода, при прочих равных условиях, обусловлена раскислительной способностью используемого элемента-раскислителя.

Раскислительная способность элемента может быть определена как концентрация растворенного в жидком железе кислорода, находящегося при данной температуре в равновесии с определенной концентрацией элемента-раскислителя, также растворенного в жидком железе. При сравнении отдельных элементов-раскислителей можно считать, что большей раскислительной способностью обладает тот элемент, которому при данной температуре и одинаковой концентрации в жидком железе соответствует более низкая концентрация кислорода.

Можно за раскислительную способность элемента принять степень его влияния на растворимость кислорода в жидком железе. Очевидно, чем больше при данной температуре разность между содержанием кислорода, растворенного в чистом жидком железе, и содержанием кислорода, растворенного в железе, содержащем элемент-раскислитель, тем выше раскислительная способность элемента.

В настоящее время экспериментально определена раскислительная способность большинства элементов-раскислителей, используемых в сталеварении.

Наиболее близко условиям раскисления в промышленных печах соответствуют данные, полученные при непосредственном определении равновесного состояния реакций раскисления, которые в общем виде могут быть представлены, как

реакции взаимодействия растворенных в жидком железе кислорода и элемента-растворителя



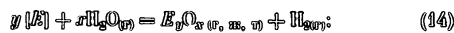
В результате подобного взаимодействия образуются окислы элемента-растворителя в газообразном, жидком или твердом виде, нерастворимые в железе.

Константа равновесия, учитывающая отсутствие растворимости образующегося окисла в жидком железе, особенно в области низких концентраций элемента-растворителя, может быть представлена уравнением

$$K'_n = [Z]^n [O]^n.$$

При использовании подобного метода определения равновесия обычно в окисленное жидкое железо при определенной температуре вводят элемент-растворитель, а затем уже в твердом металле определяют содержание элемента-растворителя и кислорода, считая, что их концентрации означают достигнутому при данной температуре равновесию. Точность полученных при этом данных зависит от того, насколько можно было удалить из жидкого металла образовавшийся окисел элемента-растворителя, так как в твердом металле плавки с достаточной для подобных исследований точностью реально определить растворенный кислород и кислород в частицах, образовавшихся в процессе кристаллизации металла и оставшихся в последнем. Это и является основным и существенным недостатком только что названного метода определения равновесного состояния или, другими словами, определения растворительной способности того или иного элемента.

Можно признать, что более достоверные данные о растворительной способности окисленных элементов были получены путем экспериментального определения равновесия между газовой фазой, состоящей из паров пара и водорода, и элемент-растворителем в жидком железе:



$$K'_m = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^x \cdot [Z]^y.$$

Здесь взаимодействие растворенного в жидком железе элемента-растворителя с водяным паром также приводит к образованию окисла элемента-растворителя, который может быть в газообразном, жидком или твердом виде. Константа равновесия реакции (14) является произведением отношения пар-

циальных давлений водяного пара и водорода в газовой смеси в степени x и концентрации в растворе элемента-растворителя в степени y .

Более высокая точность результатов экспериментальных определений при использовании этого метода обеспечена благодаря тому, что окислительный потенциал газовой фазы $P_{H_2O}:P_{H_2}$ в момент достижения равновесия точно установлен, а момент достижения равновесия отчетливо наблюдается по появлению окисной пленки на поверхности расплава.

Результаты могут быть, однако, сильно искажены, вследствие смещения равновесия: это смещение неизбежно при медленном охлаждении расплава до температуры его затвердевания.

Константа равновесия реакции (13) может быть получена путем использования термодинамических функций реакции (14), их соотношения с термодинамическими функциями реакции растворения кислорода в жидком железе, находящемся в контакте с пароводородной смесью



т. е.

$$\frac{y [Z] + x H_2O(g) = E_g(O_{x, y, n, v}) + x H_{2(g)}}{y [Z] + x [O] = E_g(O_{x, y, n, v})} = \frac{\Delta F_{14}^0}{\Delta F_{15}^0 - \Delta F_{14}^0 + x \Delta F_{16}^0}$$

Следовательно, достоверность термодинамических функций и значений константы равновесия реакций взаимодействия между растворенными в жидком железе элементом-растворителем и кислородом (13), полученных расчетным путем, зависит не только от точности определения равновесного состояния реакции (14), но и от того, насколько надежны термодинамические функции реакции (15), использование которых в этих расчетах неизбежно.

Экспериментальное определение равновесного состояния реакции взаимодействия жидкого железа с пароводородной смесью было предметом неоднократных исследований [10, 11]. Последних из опубликованных является исследование Джастура и Чиннамона [12]. Результаты этого исследования являются сомнительными и их достоверности следствие явное выраженного значительного расхождения с данными, полученными Гайлором и Чиннамона [5] при исследовании распределения кислорода между металлом, состоящим из жидкого железа, и жидким железом.

Это сомнение в достоверности данных, опубликованных Джастуром и Чиннамона, и побуждает вновь изучить равновесное состояние реакции (15). Результаты этого исследования

[13] ныне можно использовать при установлении термодинамических функций реакций раскисления.

Основное внимание при определении равновесного состояния реакции (15) было обращено на устранение смещения равновесия при охлаждении жидкого металла от температуры эксперимента до температуры его затвердевания. Это было обеспечено тем, что металл засасывали в кварцевую трубку, в которой он быстро затвердевал; таким образом, даже если и не полностью исключено выпадение из раствора кислорода, то во всяком случае его выделение на поверхность застывающего металла не имело места. В предыдущих исследованиях металл застывал в тигле, при этом способе охлаждения нельзя было гарантировать полное устранение выделения кислорода из застывающего металла.

Результаты экспериментального определения зависимости между окислительным потенциалом газовой среды $P_{H_2O} : P_{H_2}$ и концентрацией растворенного в жидком железе кислорода [%O] при различных температурах графически представлены на рис. 4.

В чем принципиальное различие между результатами последнего исследования [13] и ранее опубликованными, и является ли это различие обоснованным?

Во всех работах, опубликованных ранее, за исключением первой работы Чипмана [14], посвященной изучению этой реакции, отмечалось, что раствор кислорода в жидком железе вплоть до предела насыщения является идеальным. Прямой линейной зависимостью между концентрацией растворенного в жидком железе кислорода и окислительным потенциалом газовой фазы, состоящей из водяного пара и водорода, свидетельствовала о том, что активность кислорода, растворенного в жидком железе, идентична с его концентрацией в растворе.

Как следует из данных, представленных на рис. 4, активность кислорода, растворенного в жидком железе, зависит как от концентрации раствора, так и от температуры. Это отклонение раствора кислорода в жидком железе от идеального является закономерным и объяснимым. По мере повышения концентрации в растворе кислорода снижается его активность, повышение температуры способствует приближению раствора к идеальному. Можно говорить об уточнении вновь полученных данных, но принципиальный вывод об изменении активности кислорода является бесспорным. Если разбавленные растворы кислорода в жидком железе являются идеальными, то при более высоких концентрациях кислорода возможно образование таких соединений железа с кислородом, в которых на один атом железа приходится более одного атома кислорода.

В соответствии с экспериментально полученными данными [13] константа равновесия реакции (15) должна быть представлена уравнением

$$K_{15} = \frac{1}{f_0 [\%O]} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (16)$$

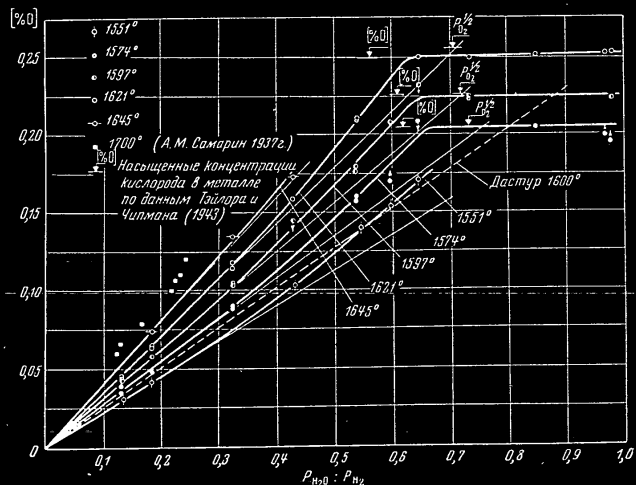


Рис. 4. Зависимость между окислительным потенциалом газовой фазы $P_{H_2O} : P_{H_2}$ и концентрацией растворенного в жидком железе кислорода при различных температурах [13]:

$P_{O_2}^M$ парциальное давление кислорода при соответствующем отношении $P_{H_2O} : P_{H_2}$, равное упругости диссоциации FeO при данной температуре.

а ее зависимость от температуры

$$\lg K_{15} = \frac{9440}{T} - 4,536.$$

Зависимость коэффициента активности кислорода, растворенного в жидком железе, от температуры и от окислительного потенциала газовой фазы определяется уравнением

$$f_0 = (2,51 - 1,19 \cdot 10^{-3} T) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2.$$

Как было отмечено выше, определение равновесного состояния между раствором жидкого железа и элемента-раскислителя и паро-водородной смесью обеспечивает получение более достоверных данных о раскислительной способности соответствующего элемента. Это справедливо при условии, что термодинамические функции реакции (15) достоверны.

Если учесть возможность неполного насыщения водорода водяным паром в сатураторе, различную степень развития термодиффузии и некоторые другие особенности эксперимента на установках отдельных исследователей, то целесообразно перед проведением равновесных плавов при наличии в растворе элемента-раскислителя определить растворимость кислорода в жидком железе с целью установления термодинамических функций реакции (15). Таким образом, на одной и той же установке, примерно в идентичных условиях эксперимента, будет изучено равновесие паро-водородной смеси как с жидким железом, так и с раствором элемента-раскислителя в жидком железе. Используя таким образом полученные данные, можно повысить достоверность вычислений термодинамических функций реакции (13). Этим не опираются результаты относительно реакции (15), полученные предыдущими исследователями, а обеспечиваются лишь одинаковые условия эксперимента при изучении двух связанных между собой реакций.

Отклонение раствора кислорода в железе от идеального, конечно, является вполне закономерным и объяснимым. Очевидно, по мере повышения содержания кислорода в жидком железе или, другими словами, по мере повышения окислительного потенциала газовой фазы наряду с закисью железа в каком-то пусть небольшом количестве образуются и высшие окислы железа.

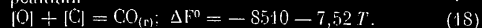
Термодинамические функции реакций раскисления приведены в табл. 4. Графически раскислительная способность отдельных элементов при 1600° представлена на рис. 5.

В отношении раскислительной способности приведенных на рис. 5 элементов необходимо сделать следующие замечания.

Углерод. Равновесие между углеродом и кислородом, растворенным в жидком железе, было определено экспериментально путем изучения равновесного состояния в системе, состоящей из жидкого железа и газовой фазы — окиси углерода и углекислого ангидрида, т. е. равновесия реакции



Маршалл и Чипман [23] определили термодинамические функции реакции



Как следует из приведенного здесь уравнения изменения свободной энергии реакции (18), влияние температуры на равновесное состояние этой реакции ничтожно.

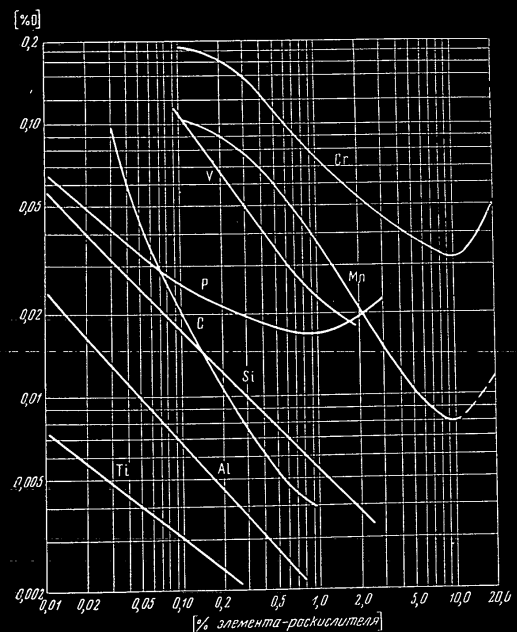


Рис. 5. Раскислительная способность элементов при 1600°.

Экспериментальные данные Маршалла и Чипмана были подвергнуты тщательному анализу Б. В. Старком [24]. В соответствии с замечаниями Б. В. Старка можно принять, что результаты определений Маршалла и Чипмана достоверны лишь для растворов, содержащих не выше 1% углерода. Позднее заключение Б. В. Старка относительно исследования Маршалла и Чипмана было подтверждено Валле [25].

Термодинамические функции

№ по порядку	Реакция	Константа равновесия, K
1	$\text{MnO}_{(r)} = [\text{Mn}] + [\text{O}]$	$[\% \text{ Mn}] [\% \text{ O}]$
2	$(\text{FeO})_3\text{P}_2\text{O}_5(\text{н}) = 3\text{Fe}_{\text{н}} + 8 [\text{O}] + 2 [\text{P}]$	$[\% \text{ P}]^2 [\% \text{ O}]^8$
3	$(\text{FeO})_3\text{P}_2\text{O}_5(\text{н}) + [\text{P}_2\text{O}_5] = 4 [\text{P}] + 13 [\text{O}] = 3\text{Fe}_{\text{н}}(\text{н})$	$\frac{[\% \text{ P}]^4 [\% \text{ O}]^{13}}{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}$
4	$\frac{1}{2} \text{FeOCr}_2\text{O}_{3(r)} = \frac{1}{2} \text{Fe}_{\text{н}} + [\text{Cr}] + 2 [\text{O}]$	$[\% \text{ Cr}] [\% \text{ O}]^2$
5	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(r)} = 2 [\text{Cr}] + 3 [\text{O}]$	$[\% \text{ Cr}]^2 [\% \text{ O}]^3$
6	$[\text{CrO}] + \text{Cr}_2\text{O}_{3(r)} = 3 [\text{Cr}] + 4 [\text{O}]$	$\frac{[\% \text{ Cr}]^3 [\% \text{ O}]^4}{a_{\text{CrO}}}$
7	$\frac{1}{2} \text{FeV}_2\text{O}_{4(r)} = \frac{1}{2} \text{Fe}_{\text{н}} + [\text{V}] + 2 [\text{O}]$	$[\% \text{ V}] [\% \text{ O}]^2 f_{\text{O}}^2$
8	$\frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_{3(r)} = [\text{V}] + \frac{3}{2} [\text{O}]$	$[\% \text{ V}] [\% \text{ O}]^{\frac{3}{2}} f_{\text{O}}^{\frac{3}{2}}$
9	$\frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_{3(r)} = [\text{V}] + [\text{O}]$	$[\% \text{ V}] [\% \text{ O}] f_{\text{O}}$
10	$\text{C} + x [\text{O}] = \text{CO}_{x(r)}$	$\frac{P_{\text{CO}}}{[\% \text{ C}] [\% \text{ O}]^x}$
11	$\text{FeOSiO}_{2(\text{н})} = [\text{Si}] + 3 [\text{O}] + \text{Fe}_{\text{н}}(\text{н})$	$[\% \text{ Si}] [\% \text{ O}]^3 f_{\text{Si}}$
12	$\text{SiO}_{2(r)} = [\text{Si}] + 2 [\text{O}]$	$[\% \text{ Si}] [\% \text{ O}]^2 f_{\text{Si}}$
13	$\text{FeOAl}_2\text{O}_{3(r)} = 2 [\text{Al}] + 4 [\text{O}] + \text{Fe}_{\text{н}}(\text{н})$	$[\% \text{ Al}]^2 [\% \text{ O}]^4$
14	$2\text{FeOTiO}_{2(\text{н})} = [\text{Ti}] + 4 [\text{O}] + 2\text{Fe}_{\text{н}}(\text{н})$	$[\% \text{ Ti}] [\% \text{ O}]^4$
15	$\text{TiO}_{2(r)} = [\text{Ti}] + 2 [\text{O}]$	$[\% \text{ Ti}] [\% \text{ O}]^2$
16	$\text{ZrO}_{2(r)} = [\text{Zr}] + 2 [\text{O}]$	$[\% \text{ Zr}] [\% \text{ O}]^2$

Таблица 1

реакций раскисления

Зависимость константы равновесия от температуры, lg K	Изменение свободной энергии реакции, ΔF°	Источник
$-\frac{25270}{T} + 12,55$	115 600—57,43 T	[15]
$-\frac{84200}{T} + 31,1$	383 500—142,60 T	[16]
$-\frac{118000}{T} + 58,2$	531 000—266,50 T	[16]
$-\frac{53110}{T} + 26,12$	485 960—239,02 T	[17]
$-\frac{78970}{T} + 39,21$	361 280—179,37 T	[17]
$-\frac{83530}{T} + 41,28$	390 000—188,80 T	[17]
$-\frac{25360}{T} + 10,95$	116 010—50,12 T	[18]
$-\frac{20950}{T} + 9,06$	95 850—41,46 T	[18]
$-\frac{12810}{T} + 5,24$	58 660—23,99 T	[18]
$-\frac{1660}{T} + 1,65$	7 600—7,55 T	[19]
$-\frac{68930}{T} + 31,0$	315 340—141,97 T	[20]
$-\frac{48174}{T} + 21,63$	220 400—98,98 T	[20]
$-\frac{58600}{T} + 22,75$	268 000—104,00 T	[21]
$-\frac{64850}{T} + 23,47$	294 000—107,30 T	[22]
$-\frac{30700}{T} + 10,33$	140 500—47,30 T	[2]
$-\frac{41340}{T} + 12,07$	189 000—55,18 T	[19]

Маршалл и Чипман, анализируя полученные данные, пришли к заключению, что раствор углерода и кислорода в жидком железе не является идеальным и поэтому константа равновесия реакции (18) должна быть представлена уравнением

$$K'_C = f_o [\%O] \cdot f_c [\%C] \quad (19)$$

вследствие того, что активности растворенных кислорода и углерода не идентичны с концентрациями этих элементов в растворе. Уравнение (19) справедливо, но нельзя согласиться, как будет показано ниже, с объяснением Маршалла и Чипмана, почему в уравнении константы равновесия реакции (18) должны быть представлены коэффициенты активности углерода и кислорода.

Как следует из данных (см. рис. 5), углерод обладает достаточно высокой раскислительной способностью и тем не менее этот элемент нельзя использовать для окончательного раскисления жидкой стали. Снижение температуры в процессе охлаждения и затвердевания стали в изложницах приводит к образованию окиси углерода не только в результате смещения равновесия экзотермической реакции обезуглероживания, но и вследствие уменьшения активности углерода, растворенного в железе. Так, в результате экспериментального определения растворимости углерода в жидком железе, коэффициента активности углерода в насыщенных растворах (γ_c) и вычисления коэффициента активности углерода в ненасыщенных растворах была установлена зависимость коэффициента активности γ_c от температуры [26]. Снижение температуры раствора углерода в жидком железе вызывает повышение активности растворенного углерода, причем резкое повышение активности этого элемента наблюдается при охлаждении раствора между ликвидусом и солидусом. В качестве примера было показано, что при охлаждении раствора, содержащего около 1,1% углерода, с 1700° до температуры солидуса активность углерода возрастает примерно в три раза.

Подобное резкое повышение активности углерода, растворенного в жидком железе, при охлаждении жидкой стали несомненно оказывает существенное влияние на кипение и образование газовых пузырей при застывании стали, раскисленной только углеродом или углеродом и марганцем. Этим можно объяснить и повторное кипение жидкого металла в мартеновских и электрических печах, которое наблюдается при загрузке в металл, скажем, ферромарганца или при перемешивании металла.

Марганец. Этот элемент характеризуется низкой раскислительной способностью, и тем не менее он является непримен-

ным участником процесса раскисления стали даже в том случае, когда его не вводят намеренно в жидкий металл, вследствие того, что марганец всегда в том или ином количестве присутствует в металлической садке.

Раскислительная способность марганца Чипманом, Геро и Винклером [27] была определена на основе данных, полученных при изучении распределения марганца между шлаком, состоящим из закиси марганца и окислов железа, и жидким железом



$$\Delta F^\circ = -30\,920 + 13,63 T;$$

$$K_{\text{Mn}} = \frac{(\text{Mn}^{2+})}{(\text{Fe}^{2+}) [\% \text{Mn}]} \quad (20)$$

Основанием для использования подобного метода определения раскислительной способности марганца является то, что распределение кислорода между шлаком и металлом не зависит от наличия в шлаке закиси марганца в известной ограниченной области концентраций последней.

В соответствии с этим раскислительная способность марганца или концентрация кислорода, растворенного в жидком железе, содержащем марганец, может быть определена, если известны значения K_{Mn} и коэффициента распределения кислорода между жидким железом и шлаком, состоящим из окислов железа, так как из сказанного выше следует, что значение L_o практически не зависит от наличия в шлаке закиси марганца.

Из уравнения (20) и

$$L_o = \frac{(\text{Fe}^{2+})(\text{O}^{2-})}{[\% \text{O}]} \quad (21)$$

следует

$$[\% \text{O}] = \frac{L_o}{(1 + K_{\text{Mn}})[\% \text{Mn}]} \quad (22)$$

Что характерно лишь для раскислительной способности марганца? То, что его раскислительная способность по мере повышения концентрации марганца в растворе возрастает.

Следовательно, в этом отношении марганец отличается от всех других раскислителей, используемых в сталеплавении. Это повышение раскислительной способности марганца по мере увеличения концентрации его в растворе, возможно, обусловлено появлением твердой фазы в качестве продукта раскисления железа марганцем.

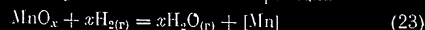
Определение раскислительной способности марганца выполнено Чипманом, Геро и Винклером в условиях, близких

к производственным, — было изучено равновесие между марганцем, растворенным в жидком железе, и шлаком, состоящим из закиси марганца и окислов железа, или, в конечном счете, изучено равновесие между марганцем и кислородом, растворенными в жидком железе. Можно лишь отметить, что область экспериментально изученных концентраций марганца находилась в пределах от 0,1 до 0,3%; данные относительно областей с более высокой концентрацией марганца были получены путем расчета.

В лабораториях Московского института стали и Института металлургии АН СССР была экспериментально определена раскислительная способность марганца в широком интервале его концентраций, уточнен состав продуктов реакций окисления и выявлено влияние марганца на активность кислорода, растворенного в железо-марганцевых расплавах [15, 28].

При определении раскислительной способности марганца использовали данные, полученные при изучении равновесия между расплавами железа и марганца с газовой фазой, состоящей из водорода и водяного пара, т. е. раскислительная способность этого элемента была определена так же, как и многих других. Применение подобного метода при определении раскислительной способности марганца сопряжено с известными затруднениями вследствие высокой скорости испарения марганца. Изменение состава металла во времени затрудняло фиксацию отношения $P_{H_2O} : P_{H_2}$ в газовой фазе, отвечающего равновесию. На основе данных, полученных в предварительных плавках, устанавливали значение упомянутого отношения (состав газовой фазы) и затем в течение короткого времени (15—20 мин.) достигали равновесного состояния в соответствующих плавках.

Так было изучено равновесное состояние реакции



при различных температурах.

В уравнении (23) x представляет отношение числа атомов кислорода в молекуле окисла к числу атомов марганца.

В соответствии с экспериментально полученными данными [15] было установлено, что в зависимости от содержания в жидком железе марганца, продуктами окисления последнего являются растворы типа $AMnO(1-A)FeO$ в жидком или твердом состоянии. По мере повышения концентрации растворенного марганца состав этих растворов изменяется — они обогащаются закисью марганца, так при 1565° и содержании марганца выше 1,8% образуется чистая закись марганца.

Если при температурах сталеплавки образуются либо чистая закись марганца, либо растворы $xMnO_yFeO_z$ в твердом или жидком состоянии, то для установления состава продуктов

окисления марганца, растворенного в жидком железе, необходимо определить значение x .

На рис. 6 представлена экспериментально полученная зависимость между $\lg(P_{H_2O} : P_{H_2})$ и $\lg[\%Mn]$ при 1565 и 1605°. Плавные кривые свидетельствуют о непрерывном изменении состава окисной фазы в зависимости от изменения концентрации марганца в растворе.

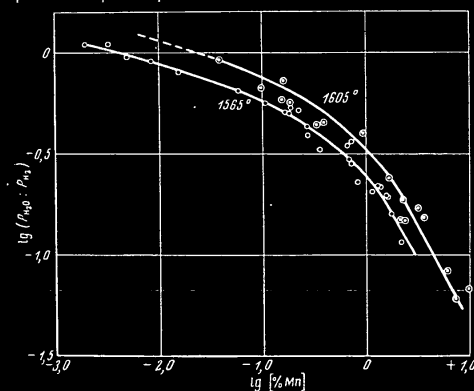


Рис. 6. Зависимость между $\lg(P_{H_2O} : P_{H_2})$ и $\lg[\%Mn]$ при 1565 и 1605° [15]

Константа равновесия реакции (23) должна быть представлена уравнением

$$K = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^x [\%Mn]. \quad (24)$$

В координатах $\lg(P_{H_2O} : P_{H_2}) - \lg[\%Mn]$ значение $x = -\frac{\Delta \lg[\%Mn]}{\Delta \lg(P_{H_2O} : P_{H_2})}$ является углом наклона прямой.

Если кривую, относящуюся к 1565° (рис. 6), условно разделить на участки и в пределах каждого участка криволинейный отрезок заменить на прямую, то придется принять, что на каждом участке, в пределах данного изменения концентрации марганца, образуется одно соединение $AMnO(1-A)FeO$; активность этого соединения равна единице, т. е. в этих случаях достоверной является константа равновесия реакции (23), представленная уравнением (24).

При определении значения α , естественно, $\Delta \lg [\% \text{Mn}]$ представляет изменение логарифма концентрации марганца в пределах соответствующего отрезка, нанесенного на кривую, приведенной на рис. 6, а $\Delta \lg (P_{\text{H},0} : P_{\text{H},\infty})$ — изменение $\lg (P_{\text{H},0} : P_{\text{H},\infty})$ на этом же отрезке.

На основе вычисленных значений α была определен состав образующейся окисной фазы при содержании в последней заданной марганца в зависимости от концентрации марганца в растворе. Результаты подобных определений графически представлены на рис. 7.

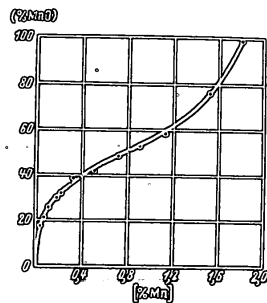


Рис. 7. Зависимость содержания окиси марганца в окисной фазе от концентрации марганца в растворе [15]

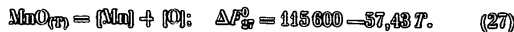
В цитируемой работе в качестве примера показано, что при содержании в растворе 0,5% Mn значение α равно $2,32$ и $\frac{1}{\alpha} = 0,43$. В соответствии с этим значение марганца, находящегося в растворе данного состава, должно быть представлено уравнением

$$0,43 \text{ MnO} \cdot 0,57 \text{ FeO} = 0,43 [\text{Mn}] + 0,57 \text{ Fe}; \Delta F^\circ = 72150 - 36,88 T. \quad (25)$$

Отсюда зависимость константы равновесия $K_{25} = a_0 [\% \text{Mn}]^{\alpha, 0.43}$ от температуры

$$\lg K_{25} = -\frac{21120}{T} + 10,23. \quad (26)$$

При содержании марганца в растворе, равном 1,8%, значение α достигает единицы и поэтому в области в концентрации марганца выше 1,8% имеет место следующий процесс



Зависимость константы равновесия этой реакции $K_{27} = a_1 [\% \text{Mn}]$ от температуры определяется уравнением

$$\lg K_{27} = -\frac{25270}{T} + 12,55. \quad (28)$$

Сравнение результатов определения раскислительной способности марганца, полученных Хизли и Крафтом [29],

Линчевским и Самариным [15], Аверинным, Карасевым, Шелизовым и Самариным [28], представлено на рис. 8.

Несмотря на принципиальное отличие метода, использованного Чилинским, Геро и Вилксеном, от метода, использованного другими исследователями, и на то, что равновесие марганца, растворенного в жидком железе с паром-водородной смесью, было изучено в трех различных лабораториях, совпадению полученных результатов можно признать удовлетворительным.

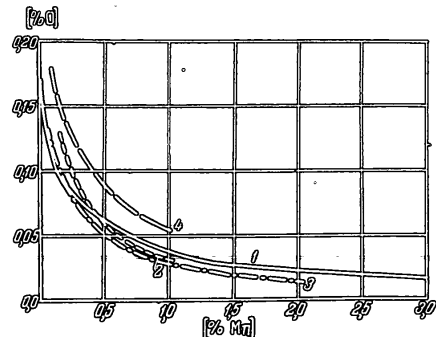


Рис. 8. Раскислительная способность марганца по определению разных авторов:

1 — Линчевский, Самарин [15]; 2 — Аверин, Карасев, Шелизов, Самарин [28]; 3 — Хизли, Крафт [29]; 4 — Чилински, Геро, Вилкс [27]

Раскислительная способность хрома [17], фосфора, [16], марганца [18], кремния [20], титана [22] и алюминия [30] была определена путем изучения равновесия в системах: расплав жидкого железа и элемента-раскислителя; газовая фаза (смесь водяного пара и водорода) — окисел элемента-раскислителя.

Улучшение техники эксперимента при определении равновесного состояния, металлографическое и рентгенографическое изучение окислов — продуктов реакций раскисления, повышение точности определения содержания кислорода и застывание металлов позволили получить принципиально новые результаты относительно реакций раскисления.

Еще не так давно было почти общепринятым, что при раскислении за счет взаимодействия между растворенным в металле кислородом и элементом-раскислителем образуется

тот или иной окисел элемента-раскислителя независимо от концентрации последнего в растворе. Ныне это положение мы не можем признать правильным, так как состав образующегося окисла обусловлен концентрацией растворенного элемента-раскислителя.

В качестве подтверждения только что высказанного положения можно рассмотреть экспериментальные результаты, полученные при изучении окисления хрома, растворенного в жидком железе [17]. Окисление хрома, растворенного в жидком железе, в общем виде можно представить уравнением

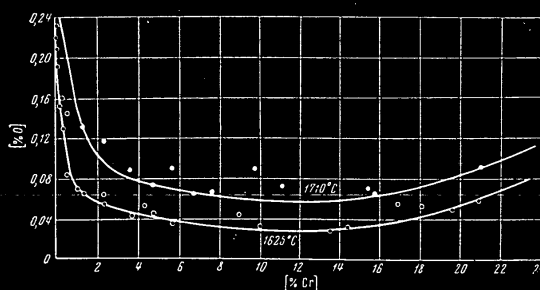
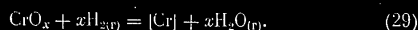


Рис. 9. Растворимость кислорода в расплавах железа и хрома при 1625 и 1710° [17]

Данные относительно равновесного состояния этой реакции позволили установить влияние хрома на растворимость кислорода в жидком железе и значение коэффициента x в этом уравнении реакции или, другими словами, позволили определить отношение числа атомов кислорода к числу атомов хрома в образующихся молекулах окислов последнего.

Зависимость между содержанием кислорода, растворенного в металле исследованных плавок, и концентрацией хрома при 1625 и 1710°, т. е. концентрацией, соответствующей достигнутому равновесию между кислородом и хромом, растворенными в жидком железе при указанных температурах, представлена на рис. 9.

Зависимость между $(P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2})$ и концентрацией в растворе хрома показана на рис. 10.

Константа равновесия реакции (29) может быть представлена уравнением

$$K = [\% \text{Cr}] (P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2})^x. \quad (30)$$

Отсюда

$$\lg K = \lg [\% \text{Cr}] + x \lg (P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2}).$$

Зависимость между концентрацией в растворе хрома $\lg [\% \text{Cr}]$ и составом газовой фазы $\lg (P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2})$ графически представлена на рис. 11.

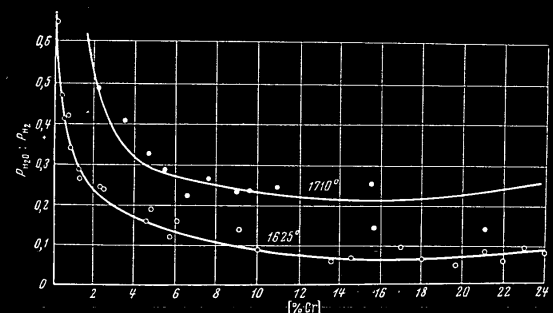


Рис. 10. Зависимость между $P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2}$ и $[\% \text{Cr}]$ [17]

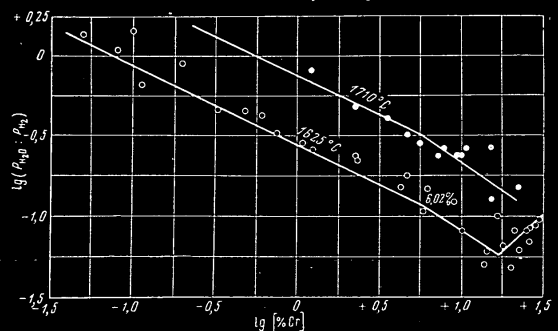
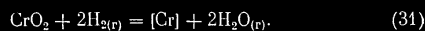


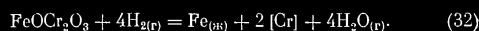
Рис. 11. Зависимость между $\lg(P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2})$ и $\lg [\% \text{Cr}]$ [17]

Через экспериментально определенные точки в области концентрации хрома от 0 до 6% можно провести прямую с угловым коэффициентом $x = 2$. В соответствии с этим реакцию (29)

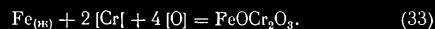
в этом интервале концентраций хрома можно было бы представить уравнением



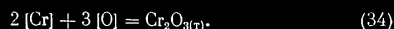
Оксид CrO_2 неизвестен, и поэтому в области низких концентраций хрома более обоснованным является предположение об образовании хромита FeOCr_2O_3 — соединения, в котором на один атом хрома приходится два атома кислорода. Следовательно, реакция (29) в этой области концентраций хрома должна быть представлена уравнением



При непосредственном взаимодействии между кислородом и хромом, растворенными в жидком железе, в области концентраций хрома от 0 до 6% имеет место реакция



В области концентрации хрома от 6 до 16% наклон прямой или $x = \frac{3}{2}$, т. е. здесь реакция окисления хрома, растворенного в жидком железе, должна быть представлена уравнением

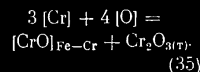


Результаты экспериментального изучения окисления хрома, растворенного в жидком железе, свидетельствуют о том, что хром является хотя и слабым, но раскислителем. По мере повышения концентрации в растворе хрома наблюдается падение концентрации растворенного кислорода: быстрое в области изменения концентрации хрома от 0 до 6% и медленное — от 6 до 16%.

По мере повышения концентрации в растворе хрома сверх 16% наблюдается не понижение, а повышение содержания растворенного кислорода. Подобное повышение растворимости кислорода можно объяснить образованием оксида хрома, растворимого в расплавах железа и хрома. Наиболее вероятным растворимым в этих условиях соединением является закись хрома.

Достижение равновесия в системе газ-расплав-окисная пленка при концентрациях хрома выше 16% фиксировали по появлению окисной пленки на поверхности расплава. Если учесть наличие в исследуемой системе растворимой CrO , то пленка появляется после достижения предела растворимости CrO в жидком металле. Следовательно, фиксируемое значение

$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ в газовой фазе относится к пределу насыщения металла закисью хрома и кислородом, т. е. в равновесии находятся жидкий раствор железа и хрома, насыщенный закисью хрома $[\text{CrO}]$ и кислородом $[\text{O}]$, твердая окисная фаза Cr_2O_3 и газовая фаза — смесь водяного пара и водорода. Это положение находит экспериментальное подтверждение: наклон прямой на этом участке концентраций хрома в растворе равен 4/3. Следовательно, окисление хрома здесь должно быть представлено уравнением



Обозначение $[\text{CrO}]_{\text{Fe-Cr}}$ в этом последнем уравнении указывает, что закись хрома растворена не в железе, а в железе с достаточно высоким содержанием в нем хрома.

Результаты изучения неметаллических включений, обнаруженных в сплавах с различным содержанием хрома и кислорода, рентгеноструктурный анализ окисной пленки на поверхности слиточков сплавов подтвердили достоверность приведенных выше реакций окисления хрома, растворенного в жидком железе.

На рис. 12 приведены микрофотографии включений, обна-



Рис. 12. Неметаллические включения в сплавах железа и хрома [17]:
а — 0,32% Cr ($\times 300$); б — 8,96% Cr ($\times 300$);
в — 19,55% Cr ($\times 500$)

руженных в сплавах с различным содержанием хрома. Внешний вид включений подтверждает разнородность их состава; включения, обнаруженные в сплавах, содержащих выше 16% Cr, — гетерогенны.

Необходимо отметить, что изложенные выше результаты изучения окисления хрома, растворенного в жидком железе, находят известное, а может быть и прямое, подтверждение в классификации ныне используемых хромистых сталей. Известно, что стали, содержащие до 4—6% хрома, относятся к конструкционным; стали, содержащие от 6 до 18% хрома — к нержавеющим с различной степенью сопротивления против окисления и, наконец, стали с более высоким содержанием хрома — к жаростойким. Эта классификация, естественно, обусловлена составом, а следовательно, и свойствами окисной пленки, образующейся на поверхности стали; пленка определяет устойчивость хромистых сталей против коррозии.

Данные о растворимости кислорода в расплавах железа и хрома следует учитывать при выборе методов выплавки и раскисления высокохромистых сталей и сплавов.

Здесь невозможно подробно рассмотреть результаты исследования окисления хрома, растворенного в жидком железе, опубликованные Чен Мин-чен и Чипманом [31], Тюркдоганом [32]. Можно лишь отметить, что Чен Мин-чен и Чипман необоснованно вычислили коэффициент активности кислорода в растворах железа и хрома путем экстраполяции данных, полученных в области низких концентраций хрома, на области высоких концентраций этого элемента в растворе. Тюркдоган представил результаты, относящиеся к плавкам, проведенным в не равновесных условиях.

Растворимость кислорода в расплавах железа и хрома экспериментально была определена Хилти, Форджентом и Фолкманом [33]. Из их было установлено, что при 1600° в железе, содержащем от 0,06 до 3% Cr, в результате окисления последнего образуется хромит ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$); в области концентраций хрома в растворе от 3 до 9% — шпинель нерегулярного состава и выше 9% Cr — твердый раствор Cr_2O_3 с некоторым содержанием закиси железа.

Таким образом, Хилти, Форджент и Фолкман подтвердили образование трех различных окислов при окислении хрома, растворенного в жидком железе. А главное, они подтвердили, что в растворах, содержащих выше 9% Cr, по мере повышения концентрации растворенного хрома увеличивается растворимость кислорода.

Данные Хилти, Форджента и Фолкмана были приняты Чипманом [34] при обсуждении влияния легирующих элементов на растворимость кислорода в железе и на активность рас-

творенного кислорода. Чипман внес некоторые коррективы и в ранее опубликованные им и Чен Мин-чен данные.

Следовательно, можно отметить, с учетом позднее опубликованных данных, достоверность результатов, полученных В. В. Индеевским при изучении растворимости кислорода в расплавах железа и хрома [17].

При определении раскислительной способности кремния, ванадия, титана и фосфора также было установлено, что состав образующихся окислов элементов-раскислителей обусловлен концентрацией последних в растворе.

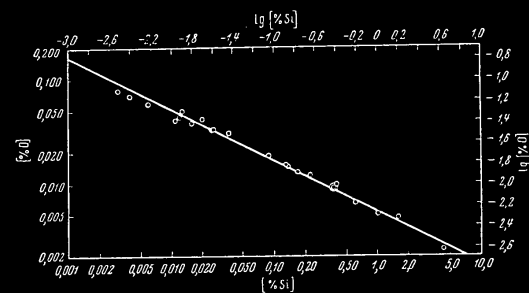
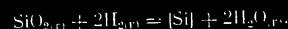


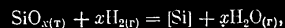
Рис. 13. Зависимость между [%O] и [%Si] при 1600° [35]

Н. А. Тулкин [20] установил, что продуктами окисления кремния в зависимости от его концентрации в жидком железе являются силикат железа или кремнезем. Этот вывод находится в противоречии с заключением Гокена и Чипмана [35], которые считают, что независимо от концентрации в жидком железе кремния продуктом его окисления является кремнезем. Последнее положение Гокена и Чипмана, пожалуй, и не может быть подтверждено результатами их эксперимента, как это видно на рис. 13. Здесь приведены результаты определения равновесия реакции



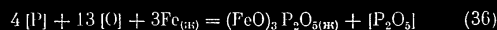
а именно: представлена зависимость между [%O] и [%Si] при 1600°. Экспериментально полученные точки отнюдь не расположены на одной прямой; через эти точки можно и нужно провести две пересекающиеся прямые с различными

углами наклона, что указывает на различные значения x в уравнении реакций



или, что то же самое, — на образование в жидком железе соединений кремния с кислородом, в которых соотношение между атомами кремния и кислорода определяется концентрацией кремния в растворе.

При изучении окисления фосфора, растворенного в жидком железе [16], было установлено, что в жидком железе, содержащем до 1,2% фосфора, окисление последнего приводит к образованию фосфата железа $(\text{FeO})_3\text{P}_2\text{O}_5$, а в жидком железе, содержащем выше 1,2% фосфора, по мере увеличения концентрации последнего в растворе повышается растворимость кислорода. Это повышение растворимости было объяснено образованием, помимо фосфата железа, пятиокиси фосфора, растворимой в жидком железе с высоким содержанием фосфора. Таким образом, в растворах железа, содержащих выше 1,2% фосфора, окисление этого элемента может быть представлено уравнением



Образование фосфата железа при окислении фосфора, растворенного в жидком железе, было подтверждено результатами электронографического исследования окисной пленки, металлографического изучения неметаллических включений, рентгеноструктурного, спектрального и химического анализов частиц неметаллических включений, выделенных при анодном растворении сплавов.

Более того, можно с большой степенью достоверности высказать предположение, что и кинетика дефосфорации жидкого металла в конвертерах и мартеновских печах с основной футеровкой обусловлена содержанием в нем фосфора или, учитывая изложенное выше, составом образующихся соединений фосфора и кислорода. Можно было бы привести многочисленные данные о том, что в процессе томасирования снижение содержания фосфора до 1,0—1,2% идет медленно, а затем после достижения указанного содержания фосфора в металле скорость его окисления значительно повышается. В качестве иллюстрации на рис. 14 приведены кривые, фиксирующие изменение содержания фосфора в процессе дефосфорации в конвертерах с основной футеровкой [36].

В свете результатов, полученных при изучении окисления фосфора, растворенного в жидком железе, становится объясни-

мой причина медленного понижения содержания фосфора в пределах от 2 до 1%. Это является следствием образования растворимого в металле фосфорного ангидрида; из металла удаляется только та часть фосфора, окисление которой сопровождается образованием нерастворимого в металле фосфата железа.

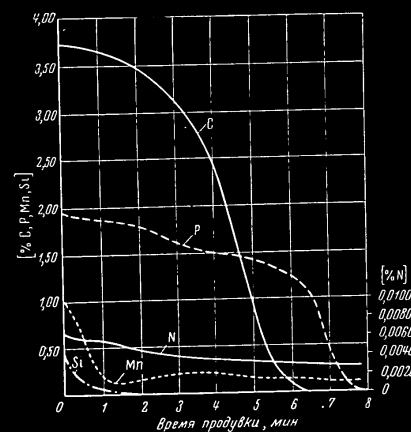
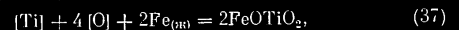


Рис. 14. Кинетика процесса дефосфорации в конвертерах с основной футеровкой [36]

При более низких концентрациях фосфора дефосфорация протекает значительно быстрее, так как в этой области концентраций окисление фосфора сопровождается образованием только (или главным образом) фосфата железа, который, будучи нерастворим в жидком металле, удаляется из него.

При определении раскислительной способности титана было установлено [22], что в области низких концентраций растворенного в жидком железе титана (до 0,04%) преимущественное развитие получает реакция



а в области более высоких — от 0,04 до 0,5%



Изучение окисления ванадия, растворенного в жидком железе [18, 37], показало, что продуктами реакций окисления в зависимости от концентрации ванадия в растворе являются: ванадиевая шпинель $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, трехокись ванадия V_2O_3 и двуокись ванадия V_2O_5 .

Таким образом, можно признать, что изменение состава образующихся окислов элемента-раскислителя, под влиянием изменения концентрации последнего в растворе, является не исключением, а правилом.

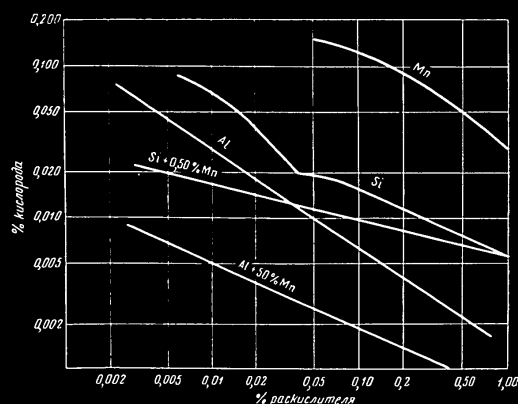


Рис. 15. Влияние марганца на раскислительную способность кремния и алюминия [21]

Этим в первую очередь и объясняется снижение раскислительной способности элементов по мере повышения их концентрации в растворе. Действительно, в области низких концентраций в растворе, скажем, ванадия, один его атом связывает два атома кислорода; в области средних — 1,5 атома кислорода и в области более высоких концентраций — лишь один атом кислорода. Это вполне закономерно. Если в данном объеме железа растворено много атомов кислорода и, соответственно этому, мало атомов элемента-раскислителя, то более вероятно образование окисного соединения, в котором на один атом элемента-раскислителя приходится большее число атомов кс-

лорода. Наоборот, при высокой концентрации в растворе элемента-раскислителя концентрация растворенного кислорода будет значительно ниже, и поэтому в этих условиях более вероятно образование окисла, в котором на один атом элемента-раскислителя приходится меньшее число атомов кислорода.

Почти неисследованным является влияние на растворимость кислорода в жидком железе одновременно присутствующих двух и более элементов-раскислителей. Несомненно, изменение при этом состава раствора и образующихся продуктов реакции раскиснения может оказать существенное влияние на степень раскиснения стали. Например, установлено повышение раскислительной способности таких сильных раскислителей, как кремний и алюминий, за счет наличия в растворе элемента с низкой раскислительной способностью — марганца.

На рис. 15 представлено влияние наличия в растворе 0,5% марганца на раскислительную способность кремния и алюминия. Влияние марганца на раскислительную способность кремния определено И. А. Тулиным [20]. Было установлено, что наличие в растворе до 0,3% марганца не оказывает влияния на раскислительную способность кремния; при концентрации марганца в растворе в пределах от 0,3 до 0,4%, как показано на рис. 16, раскислительная способность кремния повышается на 20—30%.

Механизм подобного влияния марганца на раскислительную способность других элементов еще не раскрыт, и это должно привлечь внимание исследователей.

Термодинамические функции реакции раскиснения кремнием [35] и данные об активности окислов марганца и кремния в системе $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ [38] были использованы для определения расчетным путем влияния марганца на раскислительную способность кремния при вычислении состава продуктов реакции раскиснения кремнием и марганцем в зависимости от содержания этих раскислителей в металле. Эти же данные

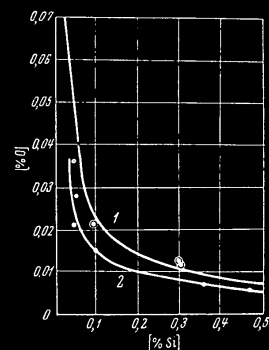


Рис. 16. Влияние марганца на раскислительную способность кремния [20]:

1 — [Si]; 2 — [Si] + 0,3 + 0,4 [Mn]

В результате использования более совершенных методов и усовершенствованных технических средств в последние время получены достаточно надежные данные о термодинамических функциях реакции растворения оксидов в жидком железе и ряде реакций взаимодействия оксидов с жидким железом, растворенным в жидком железе.

Таким образом, полученные данные могут быть использованы при вычислении раскислительной способности окислительных элементов.

Таблица 2

[% Si]	Окислительная фаза, %	
	MnO	SiO ₂
0,01	80,0	20,0
0,02	77,5	22,5
0,05	73,4	26,6
0,10	69,6	30,4
0,20	64,9	35,1
0,30	60,0	40,0
1,00	2,0	98,0

Важнейшая составная подгруппа оксидов (в растворе 0,5% Mn) при раскислении от содержания железа и кремния в системе

Таблица 2

при 1600° и состав продуктов реакции раскисления при наличии в растворе 0,5% Mn в зависимости от содержания кремния приведены в табл. 2.

Вместе с тем, вычисленные результаты, учитывая погрешности, допущенные при определении термодинамических функций реакции раскисления кремнием и активности оксидов марганца и кремния, не могут претендовать на высокую степень точности и потому нуждаются в экспериментальной проверке.

$$K_{\text{MnSi}} = \frac{a_{\text{Si}}^{(MnO)} [\% \text{Mn}]^2}{(a_{\text{SiO}_2})^2 [\% \text{Si}]^2} \quad (39)$$

Вычисленные значения константы равновесия между марганцем и железом и продуктами реакции их окисления, использованные при вычислении константы равновесия между

Удешевляется установление, что раскислительная способность азотистов-раскислителей, за исключением марганца, понижается по мере повышения концентрации в растворе азота. Это понижение раскислительной способности элементов азотистов-раскислителей.

Объясняется тем, что в области низких концентраций элементов раскислителей и, соответственно, выделенных из раствора азотистов-раскислителей, происходит не к снижению, а к повышению концентрации азота. Это объясняется тем, что в области низких концентраций элементов раскислителей, происходящих на один атом азотистов-раскислителей, чем в области высоких концентраций элементов раскислителей и, соответственно, низких концентраций азотистов-раскислителей, происходит не к снижению, а к повышению концентрации азота. Это объясняется тем, что в области низких концентраций элементов раскислителей, происходящих на один атом азотистов-раскислителей, чем в области высоких концентраций элементов раскислителей, происходит не к снижению, а к повышению концентрации азота.

Задачей настоящего исследования является выяснение механизма азотистов-раскислителей при наличии в жидком железе легирующих элементов.

Глава III

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-РАСКИСЛИТЕЛЕЙ
НА АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО
В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

На диаграмме, иллюстрирующей раскислительную способность элементов (см. рис. 5), в отличие от ранее опубликованных данных зависимость между изменением концентрации растворенного кислорода и элемента-раскислителя представлена, как правило, кривыми линиями. Если бы раскислительная способность элементов оставалась постоянной, независимой от их концентрации в растворе, то зависимость между $\lg[\%O]$ и $\lg[\%E]$ была бы представлена прямыми линиями и только в подобных случаях концентрация растворенных в жидком железе элемента-раскислителя и кислорода была бы равновесна с их активностью.

Для большинства же реакций раскисления равенство между результатами аналитически определенной концентрации кислорода, находящегося в равновесии с элементом-раскислителем, и результатами вычисления этой концентрации, исходя из значения константы равновесия реакции, достигается только при условии замены концентрации веществ, находящихся в равновесии, их активностями.

Это естественно. Значение константы равновесия любой реакции является отношением действующих (или активных) масс — участников реакции, отношением масс, способных к взаимодействию с другими веществами.

Применение при вычислении константы равновесия концентраций реагирующих веществ возможно лишь по отношению к реакциям, протекающим в сильно разбавленных растворах. По мере повышения концентрации раствора усиливается взаимодействие между его компонентами, вследствие чего изменяется активность последних. Это изменение активности, конечно,

оказывает влияние на равновесное состояние реакции, т. е. если константа равновесия выражена как отношение концентраций реагирующих веществ, то она перестает быть постоянной величиной в случае изменения концентраций. Ее постоянство будет сохранено, если она выражает не отношение концентраций, а отношение активностей реагирующих веществ.

Активность вещества, находящегося в растворе, можно установить путем определения равновесного состояния реакции, протекающей с участием раствора и газовой фазы. Раскислительную способность элемента, как было показано, можно определить путем установления равновесия между элементом, растворенным в жидком железе, и газовой фазой, состоящей из водяного пара и водорода.

Значение отношения $P_{H_2O}:P_H$ в газовой фазе может быть установлено с высокой степенью точности, а это отношение является выражением окислительного потенциала газовой фазы по отношению раствора; другими словами, значение отношения $P_{H_2O}:P_H$ определяет активность кислорода, растворенного в жидком железе.

При изучении реакции



или

$$[V] + x[O] = VO_{x(r)} \quad (40)$$

была установлена зависимость между содержанием растворенных в жидком железе ванадия и кислорода при 1545°. Экспериментально полученные результаты представлены на рис. 17.

Если константу равновесия реакции (40) представить уравнением

$$K'_V = \frac{[VO_{x(r)}] [H_2]^x}{[V] [O]^x}, \quad (41)$$

то значения $[VO_{x(r)}]$ и $[O]^x$, как это и выражено на рис. 17, будут изменяться по мере, скажем, повышения концентрации в растворе ванадия.

Это непостоянство значения константы равновесия можно было бы объяснить изменением активности ванадия или кислорода или в ванадия и кислорода, растворенных в жидком железе. Но прежде чем окончательно принять этот вывод, необходимо установить, какие соединения в этих условиях образуются между ванадием и кислородом; необходимо выяснить, сохраняется ли по мере изменения концентрации ванадия в растворе постоянное значение x в уравнении (40).

Экспериментально было установлено, что окисление ванадия, растворенного в жидком железе, должно быть представлено уравнениями:

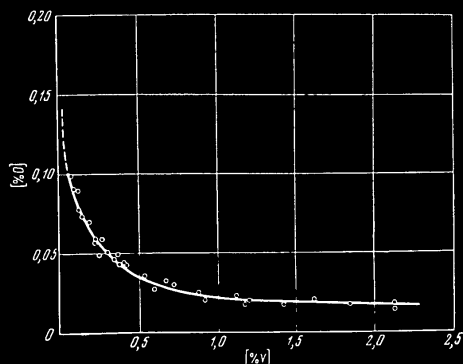
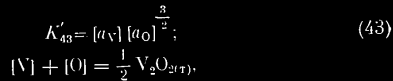
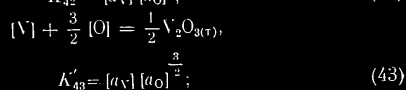
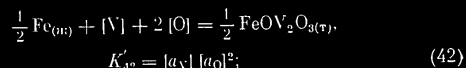


Рис. 17. Растворимость кислорода в жидком железе, содержащем ванадий [18]

Значения $P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2}$ в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором железа и ванадия, определяет активность кислорода в этом растворе и, тем самым, активность ванадия, находящегося в равновесии с растворенным кислородом. Результаты определения зависимости между $P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2}$ и [%V] представлены на рис. 18.

Положение экспериментальных точек может быть описано кривой линией, что исключает возможность предположения об образовании какого-либо одного соединения ванадия с кисло-

родом на всем протяжении изменения концентрации ванадия. Нельзя, конечно, допустить и образование соединения V_2O_x с любыми значениями x .

Границы областей концентраций ванадия, в которых имеет место одна из реакций (42), (43) или (44), могут быть установлены на основе экспериментальных данных.

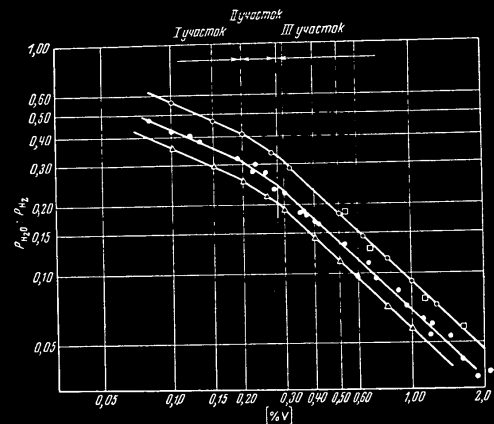


Рис. 18. Зависимость между $P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{H}_2}$ и [%V] [18]:
точны получены экспериментально при 1695°; квадраты — экспериментально при 1693°; кружки — расчетно для 1695°; треугольники — расчетно для 1535°

Константа равновесия реакции (40) может быть представлена уравнением

$$K' = [\text{a}_\text{V}] \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^x \quad (45)$$

или, принимая активность ванадия, растворенного в жидком железе, равной его концентрации (основанием для этого являются близость размеров атомов железа и ванадия, наличие непрерывной серии растворов железа и ванадия), константу равновесия можно переписать в следующем виде

$$K' = [\% \text{V}] \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^x \quad (46)$$

Отсюда

$$\lg K' = \lg [\%V] + x \lg \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$$

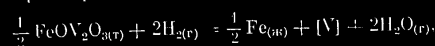
или

$$\lg \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) = \frac{1}{x} \lg K' - \frac{1}{x} \lg [\%V]. \quad (47)$$

Кривая на рис. 18 может быть заменена, сообразно с расположением экспериментально полученных точек, ломаной линией; угловые коэффициенты отдельных прямолинейных участков этой ломаной представляют значение $\frac{1}{x}$ в уравнении (47).

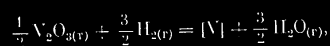
Реакция (40) в зависимости от содержания в растворе ванадия должна быть представлена уравнениями:

I — в растворах, содержащих до 0,2% V,



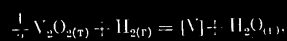
$$K_I = [\%V] \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2; \quad (48)$$

II — содержащих от 0,2 до 0,3% V,



$$K_{II} = [\%V] \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^{\frac{3}{2}}; \quad (49)$$

III — содержащих выше 0,3% V,



$$K_{III} = [\%V] \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right); \quad (50)$$

Значение K'_{37} при 1535° равно 0,0141. Активность кислорода в растворе равна

$$[a_O] = f_O [\%O].$$

Уравнение константы равновесия реакции (44) можно переписать в виде

$$K_{III} = [\%V] \cdot f_O [\%O]. \quad (51)$$

Изменение коэффициента активности кислорода в зависимости от содержания в растворе ванадия может быть вычислено путем использования данных, представленных на рисунке 17, и уравнения (51).

Константа равновесия реакции (50) при 1535° равна 0,05689. Это значение и было использовано при вычислении $P_{H_2O} : P_{H_2}$ в газовой фазе, находящейся в равновесии с растворами железа и ванадия. Результаты этого вычисления представлены во втором столбце табл. 3.

Таблица 3

Влияние ванадия на коэффициент активности кислорода, растворенного в расплавах железа и ванадия

[%V]	$P_{H_2O} : P_{H_2}$, по уравнению (43)	[%O] (см. рис. 17)	$[a_O]$ по уравнению (15)	$f_O = \frac{[a_O]}{[\%O]}$
0,3	0,1895	0,0515	0,0466	0,906
0,4	0,1420	0,0410	0,0349	0,852
0,5	0,1138	0,0350	0,0279	0,800

В третьем столбце табл. 3 приведено аналитически определенное содержание кислорода в металле при соответствующем содержании ванадия (столбец 1). Значение константы реакции (15) при 1535° известно. Коэффициент активности кислорода, растворенного в жидком железе, в области низких концентраций кислорода можно принять равным единице. Поэтому в случае растворения в чистом железе активности растворенного кислорода принимаем равной его концентрации —

$$[a_O] = [\%O].$$

Значение константы равновесия реакции (15) и значение $P_{H_2O} : P_{H_2}$ были использованы для вычисления величин $[a_O]$, которые приведены в четвертом столбце табл. 3.

Если значения [%O] представляют экспериментально определенные концентрации кислорода, находящегося в равновесии при 1535° с указанной в 1-м столбце концентрацией ванадия, а в столбце 4-ом — активность кислорода, растворенного в жидком железе, не содержащем ванадия, и если эти значения не идентичны, то это различие и определяется влиянием ванадия на активность кислорода, находящегося в растворе железа и ванадия. Численно это влияние выражается

коэффициентом активности кислорода

$$f_{\text{O}} = \frac{[a_{\text{O}}]}{[a_{\text{O}}]}, \quad (52)$$

который является отношением активности (концентрации) кислорода, растворенного в чистом жидком железе, к концентрации кислорода, растворенного в жидком железе, содержащем ванадий.

В табл. 3 приведены значения коэффициента активности кислорода в растворах, содержащих выше 0,3% ванадия; при вычислениях было принято, что в растворах с нулевым содержанием ванадия коэффициент активности кислорода равен единице. Более правильно было бы принять коэффициент активности кислорода равным единице при концентрации

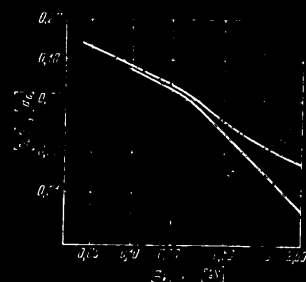


Рис. 19. Влияние ванадия на активность кислорода в расплавах железа и ванадия [18]

в растворе ванадия равной 0,3%, тогда активность кислорода в растворах с более низким содержанием ванадия была бы больше единицы.

Влияние ванадия на растворимость и активность кислорода в расплавах железа и ванадия представлено на рис. 19. Данные, представленные здесь, свидетельствуют о двойной роли ванадия в процессе раскисления железа: во-первых, за счет образования нерастворимых оксидов ванадия снижается по мере повышения в растворе концентрации ванадия содержание растворенного кислорода $[a_{\text{O}}]$; во-вторых, под влиянием ванадия повышается или снижается активность оставшегося в растворе кислорода $[a_{\text{O}}]$.

Например, при наличии 0,5% ванадия содержание кислорода в растворе снижается до 0,035%. Коэффициент активности кислорода в этом растворе равен 0,8, т. е. лишь 0,035 : $\times 0,8 = 0,028\%$ кислорода способно к взаимодействию, скажем, с алюминием, вводимым для окончательного раскисления. Другими словами, пятая часть наличного кислорода является не активной.

Что же является основной причиной снижения активности кислорода? Такой причиной является то, что взаимодействие между кислородом и элементом-растворителем и, наоборот, действие соответствующими уравновешиваемыми химическими реакциями.

Коэффициент активности ванадия, растворенного в жидком железе, был принят равным единице. Если считать между железом и железом можно принять за зависимость от концентрации ванадия в растворе. Если это так, то влияние на активность кислорода, очевидно, оказывает взаимодействие между ванадием и кислородом.

Мы отметили, что взаимодействие кислорода, растворенного в жидком железе, и ванадия зависит от температуры и в этом растворе ванадий представляет кривую активности. Однако для обеспечения расчетов, однако с учетом результатов изучения продуктов реакции окисления ванадия, эта кривая должна ставиться тремя кривыми, которые выражают взаимодействие кислорода, вводимого в реакцию с ванадием, вследствие достижения равновесия реакции образования оксидной шихты, трехокиси и диоксида ванадия.

Как видно, в схеме окисления при концентрировании ванадия увеличивается расхождение между фактическим определением содержания кислорода $[a_{\text{O}}]$ и активностью кислорода $[a_{\text{O}}]$. Из-за этого, образования и такого соединения с ванадием, взаимодействие газовой фазы с раствором железа и ванадия.

Активность кислорода в расплаве (на основе предположения, что на участках I, II и III (см. рис. 18) образуется лишь одно какое-либо соединение ванадия с кислородом. Это предположение принципиально несправедливо.

На участке I ванадийная шихта не является единственной соединяющей ванадий с кислородом; несомненно, здесь какой-то, пусть небольшой, для ванадия окислен до трехокиси ванадия. Преобладающим соединением здесь является ванадийная шихта, но нельзя отрицать возможность образования трех- и даже двух-кисл. ванадия. На любом участке по мере повышения концентрации ванадия усиливается процесс образования оксида, который является основным для участка с более высоким содержанием ванадия наряду с образованием основного для этого участка оксида, или ослабевает образование оксида, являющегося основным для участка с более низкой концентрацией ванадия.

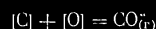
Подобная схема должна быть распространена и на процессы окисления других элементов, растворенных в жидком железе, — фосфора, хрома, кремния, титана, алюминия.

Результаты экспериментального определения равновесия между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе, выполненного Маршаллом и Чингманом [23], как было

отмечено, неоднократно подвергалось обсуждению в литературе. Можно отметить, что исследование Маршалла и Чипмана является, несмотря на недостаточно надежные данные, относящиеся к области высоких концентраций углерода в растворе, наиболее обстоятельным. Как известно, Маршалл и Чипман пришли к заключению, что активность как углерода, так и кислорода, растворенных в жидком железе, зависит от содержания в растворе углерода.

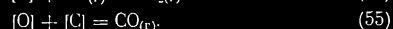
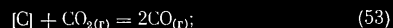
Этот вывод об изменении активности углерода и кислорода основан на том, что Маршалл и Чипман экспериментально полученные данные представили в виде зависимости концентрации кислорода от концентрации углерода при постоянном давлении газовой фазы, состоящей из чистой окиси углерода. Это нельзя признать правильным, отвечающим действительному состоянию изученной системы.

Двухфазная система, состоящая из двух компонентов, при постоянных температуре и давлении имеет число степеней свободы равное нулю, т. е. состав каждой фазы является строго постоянным. Иначе, принятое Маршаллом и Чипманом уравнение



справедливо только для вполне определенных концентраций углерода и кислорода, растворенных в жидком железе.

При обсуждении выводов относительно активности углерода и кислорода, растворенных в жидком железе [39], было принято, что в исследованной Маршаллом и Чипманом системе жидкое железо — углерод — кислород возможны следующие реакции:



Применяя правило фаз в отношении только что приведенных реакций, можно показать, что реакция взаимодействия между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе (55), приводящая к образованию окиси углерода, представляет при данных температуре и давлении окиси углерода только частный случай, так как эта система является инвариантной.

Уравнение реакции (55) получено путем сложения уравнений реакций (53) и (54), при одинаковых парциальных давлениях углекислого ангидрида в каждом уравнении. Поэтому следует признать, что уравнение (55) справедливо лишь для системы с минимальной активностью кислорода и определяется

из значения константы равновесия реакции образования окиси углерода из элементов при данных температуре и давлении и при активности углерода, равной единице.

Как только изменится состав жидкой фазы, т. е. изменится соотношение активностей углерода и кислорода, растворенных в жидком железе, то согласно правилу фаз должен измениться и состав газовой фазы; в предельном случае, когда активность углерода будет минимальной, реакция (55) должна протекать с образованием углекислого ангидрида.

С учетом изложенного выше реакция взаимодействия между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе, в широком интервале изменения концентрации углерода должна быть в общем виде представлена уравнением

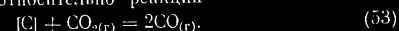


в котором x изменяется от 1 (в случае $a_{[O]} = 1$) до 2 (в случае $a_{[O]} = 1$).

Величина x в уравнении (56) может иметь любые значения в пределах от 1 до 2, однако это не означает, что реакция сопровождается образованием какого-то гипотетического окисла, скажем $CO_{1.1}$. Величина 1,11 указывает, что из всего количества образующихся окислов 90% приходится на долю CO и 10% — CO_2 . Другими словами, значение x в уравнении (56) может быть вычислено из равновесного, для данной активности углерода, отношения $P_{CO} : P_{CO_2}$.

Зависимость значения x от содержания углерода в жидком железе при $P_{CO+CO_2} = 1$ и 10 ат и 1540° представлена на рис. 20.

Для установления коэффициента активности углерода, растворенного в жидком железе, целесообразно использовать экспериментальные данные [15] относительно реакции



Квадратные скобки в уравнении (53) обозначают, что углерод растворен в жидком железе.

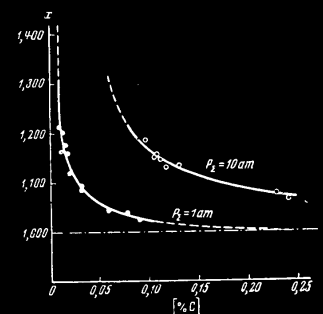


Рис. 20. Зависимость коэффициента x от содержания углерода в жидком железе при $P_{CO+CO} = 1$ ат и 1540° [39]

Константа равновесия реакции (53) может быть представлена уравнением

$$K_{53} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} f_C [^aO]} \quad (57)$$

Анализируя последнее уравнение, получим

$$\lg K_{53} = \lg \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} - \lg f_C - \lg [^aO]$$

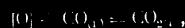
или

$$\lg \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \lg K_{53} + \lg f_C + \lg [^aO]. \quad (58)$$

Если второй член правой части уравнения (58) изменится в ту или иную сторону, то зависимость между $\lg (P_{CO}^2/P_{CO_2})$ и $\lg [^aO]$ должна быть выражена кривой линией. Кроме этого, если коэффициент активности углерода возрастает с увеличением его концентрации в железе, кривая, фиксирующая зависимость между $\lg (P_{CO}^2/P_{CO_2})$ и $\lg [^aO]$ (рис. 21), будет вогнута в сторону оси $\lg [^aO]$ и наоборот, если коэффициент активности уменьшается с повышением концентрации углерода, то кривая будет вогнута в сторону оси $\lg (P_{CO}^2/P_{CO_2})$.

Экспериментальные точки, как показано на рис. 21, вплоть до 1% углерода расположены на прямой линии. Таким образом, на основе экспериментальных данных Маршалла и Чинмана, можно утверждать, что коэффициент активности углерода, растворенного в жидком железе, содержащем кислород, вплоть до 1% углерода является величиной постоянной. Относительно растворов, содержащих выше 1% углерода, можно сказать, что данных недостаточно для того, чтобы можно было сделать соответствующие выводы об активности углерода в этих растворах. Можно отметить, что в этой области высоких концентраций углерода вполне вероятно отступление растворов от идеального.

Подобно изложенному выше можно исследовать экспериментальные данные, относящиеся к реакции [54]



константа равновесия которой определяется уравнением

$$K_{54} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} f_O [^aO]} \quad (59)$$

После преобразования получаем

$$\lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \lg K_{54} + \lg f_O + \lg [^aO]. \quad (60)$$

Экспериментальные данные, относящиеся к равновесию реакции (54), приведены на рис. 22, иллюстрирующем зависимость между $\lg (P_{CO_2}/P_{CO})$ и $\lg [^aO]$.

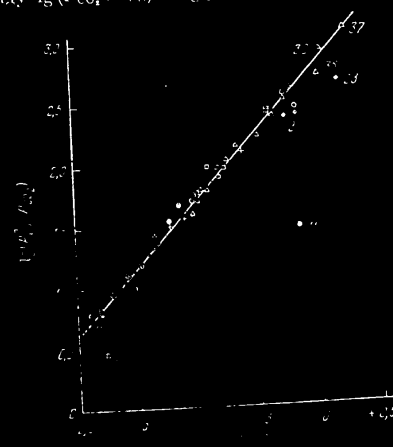


Рис. 21. Зависимость между $\lg (P_{CO}^2/P_{CO_2})$ и $\lg [^aO]$ при 1500; цифры обозначают номера точек

Несмотря на разброс точек, можно утверждать, что зависимость между $\lg (P_{CO_2}/P_{CO})$ и $\lg [^aO]$ другими словами, можно утверждать, что коэффициент активности кислорода, растворенного в расплаве железа и углерода, является постоянной величиной. Может вызвать сомнение в достоверности этого вывода положение точек 23, 35, 36 и 37, но эти точки относятся к растворам, содержащим выше 1% углерода.

Оставив в стороне обсуждение достоверности результатов эксперимента с растворами, содержащими выше 1% углерода, можно прийти к определенному заключению, что в расплавах

железа, углерода и кислорода, содержащих до 1% углерода, коэффициенты активности как углерода, так и кислорода являются величинами постоянными и равными единице.

Активность углерода и кислорода в этих расплавах зависит от изменения концентрации углерода только вследствие того, что реакцию взаимодействия между углеродом и кислородом,

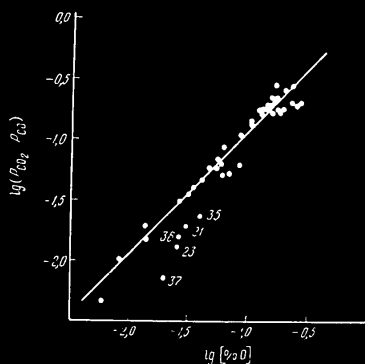


Рис. 22. Зависимость между $\lg(P_{CO_2}/P_{CO})$ и $\lg[P\%O]$; цифры обозначают номера плавов [39]

растворенными в жидком железе, независимо от концентрации углерода, представляют лишь уравнением (55), т. е. не принимают во внимание образование углеродного ангидрида в качестве продукта окисления углерода. Подобное представление о взаимодействии между углеродом и кислородом нельзя признать правильным.

На основе изложенного выше следует учитывать, что окисление углерода, растворенного в жидком железе, сопровождается образованием одновременно как окиси углерода, так и углеродного ангидрида. Степень развития той или иной реакции или, другими словами, соотношение между парциальными давлениями окиси углерода и углеродного ангидрида зависит от концентрации в расплаве углерода. В области низких концентраций последнего и соответственно высоких концентраций кислорода заметное развитие получает реакция образования углеродного ангидрида, тогда как в области высоких

концентраций углерода и низких — кислорода преобладает реакция образования окиси углерода.

Можно признать, что зависимость коэффициентов активности углерода и кислорода (или произведения этих коэффициентов) от концентрации углерода выражает степень отклонения реально идущих реакций окисления углерода, растворенного в жидком железе, от реакции, представленной уравнением (55), которая исключает возможность образования углеродного ангидрида.

Необходимо особо отметить, что условия эксперимента при определении влияния элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе, могут оказать весьма существенное влияние на полученные результаты. В качестве подтверждения этого положения здесь можно рассмотреть данные, полученные при установлении влияния марганца на активность кислорода в жидком железе [28].

При изучении равновесия между паро-водородной смесью и раствором элемента в жидком железе активность кислорода в этом растворе определяется составом газовой фазы или, другими словами, при известном значении отношения $P_{H_2O} : P_{H_2}$ в газовой фазе.

$$a_{O(Fe)} = a_{O(раств.)} = a_{O(газ. фаз.)}, \quad (61)$$

где $a_{O(Fe)}$ — активность кислорода в чистом железе;

$a_{O(раств.)}$ — активность кислорода в жидком железе, содержащем растворенный элемент.

Активность кислорода в чистом жидком железе

$$a_{O(Fe)} = f_{O(Fe)} [P\%O]_{(Fe)}, \quad (62)$$

и в жидком железе, содержащем марганец,

$$a_{O(Fe-Mn)} = f_{O(Fe-Mn)}^{Mn} [P\%O]_{(Fe-Mn)}. \quad (63)$$

Следовательно, учитывая уравнение (61), коэффициент активности кислорода, растворенного в железо-марганцевом расплаве, будет равен

$$\frac{f_{O(Fe-Mn)}^{Mn}}{f_{O(Fe)}} = \frac{[P\%O]_{(Fe)} f_{O(Fe)}}{[P\%O]_{(Fe-Mn)}}. \quad (64)$$

Как было установлено ранее [13], коэффициент активности кислорода, растворенного в железе, в области низких концентраций кислорода близок к единице. При наличии в жидком железе марганца содержание кислорода не превышает этой области низких концентраций.

Результаты экспериментального определения коэффициента активности кислорода, растворенного в железо-марганцевых расплавах, f_O^{Mn} графически представлены на рис. 23. Здесь отчетливо выявлено отличие марганца от других элементов, например ванадия и кремния, в отношении его влияния на активность кислорода. По мере повышения концентрации марганца вплоть до 0,2% коэффициент активности кислорода уменьшается, затем наблюдается увеличение значения коэффициента активности и после достижения содержания в растворе около 0,5% Mn коэффициент активности остается практически постоянным.

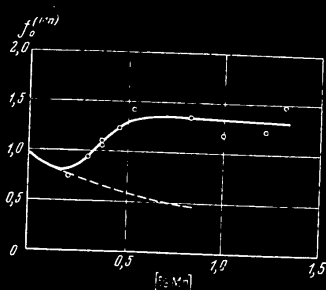


Рис. 23. Влияние марганца на коэффициент активности кислорода в расплавах железо-марганцевых [28].

Чем же обусловлено подобное anomальное влияние марганца на коэффициент активности кислорода в железо-марганцевых растворах? Подобное влияние, как было установлено экспериментально, в первую очередь следует объяснить высоким значением упругости пара марганца, растворенного в железе.

При изучении испарения марганца из раствора в вакууме пирометр с 10–15 г жидкого железа, содержащего марганец, выдерживали при заданной температуре, причем затеивание внутри подложки выходящей кварцевой трубки осуществляли на уровне 10^{-4} мм Нг. В конденсате, осадившемся на стенках трубки, затем определяли содержание марганца. Результаты определения содержания пара над железо-марганцевыми расплавами при 1630° графически представлены на рис. 24.

Как следует из данных рис. 24, при содержании в железе марганца до 0,2% в парах преобладает железо, а при содержании марганца, близком к 0,5%, пары практически состоят лишь из марганца.

Это и объясняет anomальное изменение коэффициента активности кислорода, растворенного в железо-марганцевых расплавах, как это представлено сплошной линией на рис. 23. Действительно, в условиях эксперимента над расплавами была паровая оболочка с высоким содержанием в ней марганца

(гораздо выше содержания этого элемента в растворе), которая препятствовала переходу кислорода из газовой фазы в раствор. Пары марганца, взаимодействуя с кислородом, снижали кислородный потенциал газовой фазы еще до ее контакта с поверхностью раствора.

В области низких концентраций марганца в растворе (до 0,2%) в парах преобладает железо и они не оказывают существенного влияния на кислородный потенциал газовой фазы: последний мало отличается от расчетного. Поэтому можно признать, что в этом интервале концентраций марганца в растворе влияние на активность кислорода в железо-марганцевых расплавах.

Увеличение коэффициента активности кислорода в растворах, содержащих выше 0,2% Mn, как это представлено на рис. 23, нельзя признать отражающим истинный характер сил связи компонентов этих растворов. Преобладание в парах марганца обуславливает заметное снижение кислородного потенциала газовой фазы по сравнению с расчетным. Более верно вычисление коэффициента активности кислорода, растворенного в железо-марганцевых расплавах, которое представлено пунктирной линией (см. рис. 23).

Приведенные данные свидетельствуют о возможных ограничениях при изучении некоторых растворов. Эти ограничения обусловлены свойствами самих растворов и методикой эксперимента.

В качестве основного вывода раздела о влиянии элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе, можно признать, что при вычислении констант равновесия реакций раскисления используются коэффициенты активности кислорода, или элемента-раскислителя, или и кислорода и элемента-раскислителя необходимо.

В связи с этим необходимо рассмотреть методы вычисления коэффициентов активности компонентов растворов, предложенные Вагнером [40], Чинчаром [34], Тюркдоганом [41]. Вагнер и Чинчар принимают, что когда в металле раство-

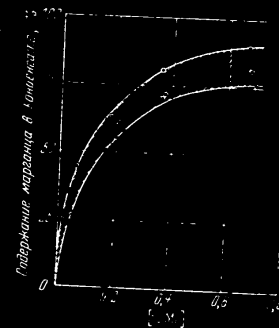


Рис. 24. Состав пара над железо-марганцевыми расплавами [28].

рителе 1 находятся элементы 2, 3, 4 и т. д., то коэффициент активности любого из них, скажем 2, может быть представлен произведением факторов, определяющих влияние каждого из остальных компонентов раствора на компонент 2. Так, в растворе, где мольные доли компонентов равны x_2, x_3, x_4 и т. д., коэффициент активности компонента 2 будет равен

$$f_2 = f_2^{(2)} f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots \quad (65)$$

где $f_2^{(i)}$ — коэффициент активности компонента 2 в бинарном растворе, причем мольная доля равна x_2 .

Вагнер предложил следующую зависимость

$$\ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = \ln f_2^0 + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_4} + \dots \quad (66)$$

в которой производные взяты для предельного случая нулевых концентраций растворенных веществ и члены высшего порядка в ряде Тейлора отброшены. Первый член правой части уравнения (66) $\ln f_2^0$ становится равным нулю, так как $f_2 = 1$ при бесконечном разбавлении.

Производные заменены на $\varepsilon_2^{(3)}$ и т. д., т. е.

$$\varepsilon_2^{(2)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2}, \quad \varepsilon_2^{(3)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} \text{ и т. д.,}$$

и уравнение (66) может быть представлено в следующем виде

$$\ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = x_2 \varepsilon_2^{(2)} + x_3 \varepsilon_2^{(3)} + x_4 \varepsilon_2^{(4)} + \dots \quad (67)$$

При замене натуральных логарифмов десятичными и когда концентрации представлены в весовых процентах, уравнение (67) должно быть переписано

$$\lg f_2(\%2, \%3, \%4, \dots) = \varepsilon_2^{(2)} \%2 + \varepsilon_2^{(3)} \%3 + \varepsilon_2^{(4)} \%4 + \dots = \lg f_2^{(2)} + \lg f_2^{(3)} + \lg f_2^{(4)} + \dots \quad (68)$$

где $\varepsilon_2^{(3)} = \frac{\partial \lg f_2}{\partial \%3}$ и т. д.

Вагнер принимает, что связь между влиянием компонента i на j и влиянием компонента j на i может быть определена следующим соотношением

$$\varepsilon_i^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)} \quad (69)$$

Связь между e и ε для двух элементов с атомными весами M_i и M_j , растворенных в железе, будет представлена уравнением

$$e_i^{(j)} = \frac{0,2425}{M_j} \varepsilon_j^{(i)} = \frac{M_i}{M_j} e_j^{(i)} \quad (70)$$

При определении влияния углерода на активность кислорода, растворенного в жидком железе, Чипман [34] вычислил

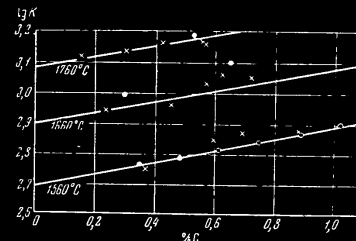
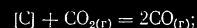


Рис. 25. Зависимость между концентрацией углерода в растворе и $\lg K'$.

$$\text{где } K' = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} [\%C]} \quad [34];$$

точки — корундовые лодочки; крестики — известковые лодочки; кружки — магнезитовые лодочки

коэффициент активности углерода, пользуясь экспериментальными данными, полученными ранее в результате изучения реакции



$$K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} (f_C [\%C])}$$

Коэффициент активности углерода был вычислен следующим образом. На рис. 25 представлены зависимость между концентрацией углерода в растворе и $\lg K'$, причем

$$K' = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} (f_C [\%C])}$$

Данные, относящиеся к 1560°, расположены на прямой, пересечение которой с осью ординат, где концентрация углерода равна нулю и $f_C = 1$, определяет значение K .

Для любой другой концентрации углерода значение $\lg f_C$ равно разности логарифмов K' и K , т. е.

$$\lg f_C = \lg K' - \lg K. \quad (71)$$

При 1560° зависимость активности углерода, растворенного в жидком железе, в соответствии с данными рис. 25, представлена уравнением

$$\lg f_C = 0,195 [\%C], \quad (72)$$

В области изученных температур коэффициент активности углерода равен

$$\lg f_C = \frac{378}{T} [\%C], \quad (73)$$

Хотя и было установлено [13], что в бинарном растворе Fe—O коэффициент активности не равен единице, но здесь можно, учитывая наличие в растворе углерода, считать его Чинмаем и принять его равным единице.

В соответствии с экспериментальными данными относительно реакции $[C] + [O] \rightleftharpoons CO_{(г)}$ [23], зависимость константы равновесия $K' = \frac{P_{CO}}{[\%C][\%O]}$ от концентрации в жидком железе углерода Чинмаи представляет уравнением

$$\lg K' = 2,67 - 0,22 [\%C], \quad (74)$$

Экстраполируя значения K' к нулевой концентрации углерода, получим

$$K = \frac{P_{CO}}{[\%O] [\%C]_0 [\%O]_0}.$$

На основе изложенного выше

$$\lg f_C + \lg f_O = \lg K' - \lg K = -0,22 [\%C], \quad (75)$$

Учитывая взаимное влияние растворенных элементов на их активность, имеем

$$\lg f_C + \lg f'_O + \lg f'_C - \lg f'_O = -0,22 [\%C], \quad (76)$$

Если принять $\lg f'_O = 0$ и предположить малое значение $\lg f'_C$ в области низких значений углерода, то с учетом этих обстоя-

тельств и уравнения (72) влияние углерода на активность кислорода будет определено уравнением

$$\lg f'_O = -0,41 [\%C], \quad (77)$$

В соответствии с уравнением (70) влияние кислорода на активность углерода будет предположено уравнением

$$\lg f'_C = -\frac{12}{16} + 0,41 [\%O] = -0,54 [\%O]. \quad (78)$$

Здесь мы лишь в качестве иллюстрации представленного метода привели вычисленные коэффициенты активности на основе экспериментальных данных, относящихся к реакции взаимодействия между углеродом и кислородом, растворенными в жидком железе. Однако этим не устранены ранее высказанные замечания относительно этих данных [19, 24, 25].

В результате рассмотрения опубликованных данных Чинмаи приводятся выводы относительно влияния растворенных элементов на активность кислорода, растворенного в жидком железе [34].

Таблица 4

Влияние растворенных элементов на активность кислорода в Fe—O—C системе при 1560°

Элемент	$\frac{P_{CO}}{[\%C] [\%O]}$	Элемент	$\frac{P_{CO}}{[\%C] [\%O]}$
C	-0,41	Al	-0,2
Mn	-0,1	P	-0,8
Cr	-0,25	S	+0,05
V	-0,27	Ni	-0,025
Si	-0,02		

Твердогидан на основе опубликованных экспериментальных данных попытались установить влияние элементов, растворенных в железе, на их активность. При рассмотрении тройных жидких растворов, в которых растворены металлы железа, т. е. системы Fe—X—Y. Если известны термодинамические свойства системы Fe—X—Y и соответствующей ей двойной системы Fe—Y, то возможно определить влияние растворенного элемента X на коэффициент активности Y, т. е. определить

значение γ_Y^x , которое, по Тюркдогану, может быть вычислено по уравнению

$$\gamma_Y^x = \frac{\text{активность } Y \text{ в } Fe-X-Y}{\text{активность } Y \text{ в } Fe-Y} \quad (79)$$

при условии, что Y — молярная доля в той и другой системе. Фактор γ_Y^x изменяется в зависимости от концентрации входящих в раствор X и Y , как это было установлено при изучении систем $Fe-Si-C$, $Fe-Mn-C$ и $Fe-Cr-C$. Но так как вообще изменение γ_Y^x в зависимости от изменения концентрации Y не столь велико, как при изменении концентрации X , то часто предполагают, что γ_Y^x не зависит от содержания Y в системе.

При анализе экспериментальных данных с целью выявления взаимодействия между компонентами тройных растворов на основе железа Тюркдоган использовал отношение $\frac{\Delta N_C^{Si}}{N_Y^C}$.

Так при анализе данных относительно системы $Fe-Si-C$ было установлено, что количество углерода, вытесненного добавленным кремнием ΔN_C^{Si} , является непрерывной функцией концентрации кремния, или

$$\Delta N_C^{Si} = N_C - N_C^C.$$

где N_C и N_C^C — атомные доли углерода в системах $Fe-Si-C$ и $Fe-C$, соответственно. При данном содержании в растворе кремния количество углерода, вытесненного растворенным кремнием, увеличивается с повышением активности углерода в растворе. Следовательно, ΔN_C^{Si} является функцией двух переменных — концентрации кремния и активности углерода. Было, однако, установлено, что отношение $\frac{\Delta N_C^{Si}}{N_C^C}$ не зависит от активности углерода.

Эти положения, относящиеся к системе $Fe-Si-C$, были распространены и на другие тройные системы $Fe-X-Y$. При растворении третьего элемента X в двойной системе $Fe-Y$ с данной активностью Y можно наблюдать или повышение или понижение растворимости Y , так что активность Y остается неизменной. Это можно представить следующим уравнением (при данной активности Y)

$$\Delta N_Y^x = N_Y - N_Y^y, \quad (80)$$

где N_Y и N_Y^y — атомные доли Y в тройной и двойной системах, соответственно. При изучении систем $Fe-Si$, $Fe-P$ и $Fe-S$, насыщенных углеродом, было установлено, что ΔN_Y^x не зависит от температуры. Было также показано, что отношение $\frac{\Delta N_Y^x}{N_Y^y}$ не зависит от активности Y — в системах $Fe-Si-C$, $Fe-Cr-C$, $Fe-Si-S$, $Fe-C-S$, $Fe-P-S$ и $Fe-Mn-S$. Из уравнения (80) следует, что

$$\frac{\Delta N_Y^x}{N_Y^y} + \frac{N_Y^y}{N_Y^y} = 1. \quad (81)$$

Так как активность Y сохраняется постоянной, уравнение (81) должно быть переписано в следующей форме, когда концентрации будут заменены коэффициентами активности,

$$\frac{\Delta N_Y^x}{N_Y^y} + 1 = \frac{\gamma_Y^y}{\gamma_Y^x}. \quad (82)$$

Обратное значение правой части уравнения (82) заменено на Q_Y^x . Влияние растворенного элемента X на коэффициент активности Y может быть представлено в следующем виде:

а) при данных температуре и активности Y

$$Q_Y^x = \frac{\gamma_Y}{\gamma_Y^y}, \quad (83)$$

б) при данных температуре и концентрации Y

$$P_Y^x = \frac{\gamma_Y}{\gamma_Y^y}, \quad (84)$$

Следует отметить, что значение P_Y^x идентично с Q_Y^x . Различие между Q_Y^x и P_Y^x состоит в том, что Q_Y^x при данной температуре является функцией лишь концентрации X , а P_Y^x зависит от концентраций X и Y .

Это различие между Q_Y^x и P_Y^x можно проследить, пользуясь схемой, представленной на рис. 26. Здесь активность и коэффициент активности Y представлены в зависимости от атомной доли в растворе $Fe-X-Y$ при фиксированной пропорции растворенного элемента X .

Значение Q_Y^x фиксируется отношениями отрезков

$$Q_Y^x = \frac{AB}{AC} = \frac{A'B'}{A'C'} = \frac{A''B''}{A''C''},$$

т. е. оно постоянно при данной температуре и концентрации в растворе X , как это показано пунктирной линией на рис. 26.

Б. А. М. Самарин

раскисления зависят не только от температуры, но и от концентрации элемента-раскислителя в растворе.

Значение константы равновесия реакций раскисления остается постоянной величиной при условии замены в соответствующих уравнениях констант равновесия концентраций активностями реагирующих веществ.

Не отрицая взаимного влияния компонентов раствора на их активность по отношению реакций раскисления, следует признать, что коэффициенты активности являются выражением того, что уравнение соответствующей реакции раскисления не отражает всей совокупности реакций, действительно протекающих в системе.

Элементы-раскислители образуют с кислородом, растворенным в жидком железе, как правило, не один, а несколько оксидов. Состав этих оксидов зависит от концентрации в растворе элемента-раскислителя. При данной концентрации элемента-раскислителя возможно образование одновременно нескольких оксидов этого элемента. Так как это не отражается уравнениями реакций раскисления, то для сохранения постоянного значения константы равновесия реакции раскисления необходимо в уравнения константы равновесия вводить коэффициенты активности реагирующих веществ.

На активность реагирующих веществ, несомненно, оказывает влияние и химическое взаимодействие между некоторыми элементами-раскислителями и железом.

Г л а в а IV

ОБРАЗОВАНИЕ И УДАЛЕНИЕ ИЗ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА ЧАСТИЦ — ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ РАСКИСЛЕНИЯ

Наличие экспериментально установленных термодинамических функций реакций раскисления позволяет определить раскислительную способность того или иного элемента-раскислителя.

Изучение окисных неметаллических включений, значительная доля которых относится к продуктам реакций раскисления, позволяет судить, насколько полно можно очистить сталь от кислорода, при использовании различных раскислителей и методов раскисления.

Но что означает определение раскислительной способности, скажем, кремния? Это — установление концентрации растворенного в жидком железе кислорода, находящегося при данной температуре в равновесии с остаточной концентрацией кремния, также растворенного в жидком железе. Если частицы — продукты реакций кремния с кислородом, будучи нерастворимы в жидком железе, полностью удалятся из металла, то, установив раскислительную способность кремния, можно было бы, зная его концентрацию в растворе, определить и содержание кислорода в жидком металле.

Повседневная практика, однако, свидетельствует, что полное очищение жидкого металла от продуктов реакций раскисления не достигается. Следовательно, определение раскислительной способности кремния является средством оценки лишь одного из его свойств и установления предела очищения жидкого железа от кислорода при наличии растворенного в нем кремния. Если даже известно, при какой температуре раскислена сталь и какова остаточная концентрация кремния, тем не менее нельзя только на основе этих данных определить содержание кислорода в готовой стали и тем более нельзя

определить, какие соединения кремния с кислородом могут быть затем в ней обнаружены.

Металлографические методы изучения неметаллических включений позволяют распознать не только их происхождение (эндогенные или экзогенные), но зачастую с достаточным приближением к истине определить их состав. При помощи этих методов устанавливают форму, размер включений и их распределение в стали.

Для установления состава неметаллических включений и их содержания в стали широко используют анализ включений, выделенных в результате анодного растворения стали. Исследование частиц включений, выделенных под микроскопом в проходящем свете, — метод, разработкой которого мы обязаны в первую очередь Ю. Т. Лукашевич-Дувановой [42], — имеет важное и самостоятельное значение. При изучении выделенных частиц можно определить не только их форму и размер, что само по себе очень важно, но иногда и состав включений.

Наблюдение под микроскопом за изменением выделенных частиц позволяет правильно выбрать реагенты, необходимые для очищения остатка включений от карбидов, сульфидов, нитридов. Последнее обстоятельство весьма существенно, если учесть, что многие окисные включения неустойчивы против действия даже слабых кислот и поэтому при неправильном выборе метода очищения остатка подобные включения разрушаются полностью или частично, т. е. искажаются результаты определений.

Если концентрация растворенного кислорода обусловлена раскислительной способностью элемента, то содержание кислорода в металле не определяется концентрацией растворенных в нем элементов-раскислителей; это содержание обусловлено, помимо концентрации растворенного кислорода, и тем, насколько полно металл очищен от образовавшихся в нем окислов элементов-раскислителей. Можно снизить до ничтожных значений концентрацию растворенного кислорода и тем не менее получить сталь с высоким содержанием кислорода, если она не будет освобождена от взвешенных в ней окислов элементов-раскислителей.

Степень очищения жидкой стали от продуктов реакций раскисления обусловлена многими факторами, но основными из них являются свойства частиц продуктов реакций раскисления и температура, при которой осуществляется процесс раскисления.

Вскрытие механизма образования частиц продуктов реакций раскисления и их изменения во времени имеет важное значение для выбора раскислителей, состава шлаков, содержащих эле-

менты-раскислители, для определения порядка введения раскислителей в жидкий металл.

Только в качестве весьма грубого приближения можно принять, что скорость удаления из жидкой стали нерастворимых в ней окисных соединений пропорциональна квадрату радиуса этих частиц: чем крупнее частицы, тем с большей скоростью они поднимаются на поверхность ванны жидкой стали.

Очевидно, в результате реакции элемента-раскислителя с кислородом в жидкой стали образуются мельчайшие частицы окислов этого элемента. Хотя эти окислы и нерастворимы в жидкой стали, но вследствие весьма малого размера скорость их удаления из стали будет незначительной, т. е. для очищения стали от подобных частиц необходима ее выдержка в течение весьма длительного времени.

Увеличить скорость подъема частиц можно за счет их укрупнения. При выдержке стали после введения в нее раскислителей частицы продуктов реакций раскисления укрупняются, причем степень их укрупнения в первую очередь зависит от их состава. Температура плавления окисных частиц, вязкость стали, вязкость самих частиц, перемешивание жидкой стали, поверхностное натяжение на границе частица — жидкая сталь и многие другие факторы оказывают существенное влияние на процесс укрупнения частиц.

На рис. 28 представлен процесс укрупнения частиц силикатов железа, путем их коалесценции. Эти включения обнаружены в железе, раскисленном кремнием.

Процесс коалесценции, при прочих равных условиях, естественно, протекает со значительно большей скоростью, если частицы окислов находятся в жидком состоянии. В связи с этим следует отметить одно неблагоприятное обстоятельство для получения стали с низким содержанием кислорода, а именно: чем выше раскислительная способность элемента, тем выше, как показано на рис. 29, температура плавления окисла этого элемента или, другими словами, тем менее благоприятны условия для укрупнения частиц и их удаления из жидкой стали.

Коалесценция частиц — продуктов реакций раскисления закономерна; она обусловлена естественным стремлением



Рис. 28. Коалесценция частиц силикатов железа ($\times 300$) [29]

системы к уменьшению поверхностной энергии на границах раздела жидкой стали со взвешенными в ней окисными частицами, за счет сокращения поверхности частиц при их укрупнении.

Наличие температурного градиента в объеме жидкой стали является причиной усиления движения частиц окислов в жидкой стали. Следствием усиления является повышение

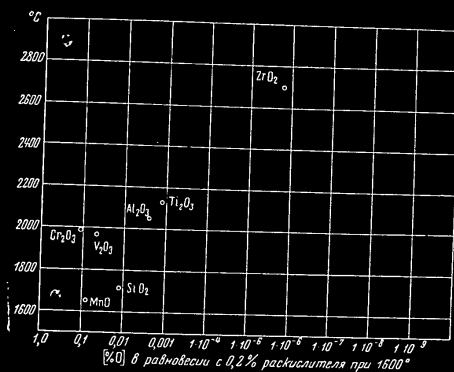


Рис. 29. Температура плавления окислов элементов-раскислителей.

числа столкновений частиц окислов, нерастворимых в стали, возрастание вероятности слияния и увеличения размера частиц. В результате движения частиц в объеме жидкой стали в орбиту крупных вовлекаются мелкие — сателлиты, которые в конечном счете сливаются с крупной частицей или образуют оболочку на ее поверхности; и в том и в другом случае размер крупной частицы увеличивается.

Следовательно, если за счет использования элементов с высокой раскислительной способностью можно получить сталь с весьма низкой концентрацией растворенного кислорода, нельзя при этом гарантировать получение стали с низким содержанием кислорода, с низкой степенью загрязнения ее окисными неметаллическими включениями, то какими средствами мы располагаем для получения стали с низким содержанием кислорода независимо от того, в какой форме он находится?

Эти средства изысканы и их используют в практике сталеварения. Наиболее действенно предварительное раскисление стали, при котором используют элементы с невысокой раскислительной способностью, и использование комплексных раскислителей как для предварительного, так и для окончательного раскисления стали.

Задачей предварительного раскисления является снижение концентрации растворенного в жидкой стали кислорода, образование при этом легкоплавких соединений окислов элементов-раскислителей, что благоприятствует очищению стали от продуктов реакций раскисления. Затем, если для окончательного раскисления используют элементы с высокой раскислительной способностью, то и при относительно низкой степени очищения жидкой стали от окислов этих элементов содержание окисных неметаллических включений в готовой стали будет более низким.

Следовательно, создание условий, благоприятствующих образованию легкоплавких частиц продуктов реакций раскисления в процессе как предварительного, так и окончательного раскисления, является важнейшей задачей процесса раскисления стали.

Изменение частиц продуктов реакции раскисления в процессе предварительного раскисления и влияние режима предварительного раскисления на содержание кислорода в готовой стали было изучено [43]. Углеродистая сталь была выплавлена в лабораторной индукционной высокочастотной печи с основной футеровкой. Содержание кислорода (определенное гравиметрическим методом) в жидкой стали 26 исследованных плавов перед предварительным раскислением было практически одинаковым и колебалось от 0,018 до 0,026 процента.

Были исследованы следующие варианты предварительного раскисления:

- I — сначала ферросилицием, затем ферромарганцем;
- II — ферромарганцем, затем ферросилицием;
- III — силикомарганцем (Mn : Si = 3,5);
- IV — силикомарганцем (Mn : Si = 4,5);
- V — силикомарганцем (Mn : Si = 6,0);
- VI — силикомарганцем (Mn : Si = 7,0).

Влияние предварительного раскисления на содержание в готовой стали неметаллических включений и кислорода представлено в табл. 5. Здесь же приведены данные о содержании кислорода в металле перед его предварительным раскислением.

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что наиболее неблагоприятные результаты в отношении качества стали были получены при предварительном раскислении стали сначала ферросилицием, затем ферромарганцем; лучшие результаты достигнуты при предварительном раскислении стали сначала

Таблица 5

Влияние предварительного раскисления на содержание неметаллических включений и кислорода в стали

Вариант предварительного раскисления	№ плавки	Содержание кислорода перед предварительным раскислением, ‰	Содержание в стали, ‰	
			неметаллических включений	кислорода
I	9	0,025	0,0254	0,0118
	27	0,021	0,0286	0,0127
	28	0,024	0,0272	0,0135
	39	0,024	0,0292	0,0117
II	36	0,024	0,0217	0,0087
	37	0,023	0,0179	0,0079
	38	0,024	0,0180	0,0066
	14	0,019	0,0173	0,0079
III	3	0,018	0,0170	0,0057
	4	0,026	0,0160	—
	12	0,022	0,0194	0,0062
	25	0,021	0,0190	0,0083
IV	6	0,020	0,0157	0,0086
	7	0,020	0,0174	0,0052
	21	0,023	0,0200	0,0072
	23	0,023	0,0203	0,0105
V	16	0,018	0,0160	0,0057
	21	0,023	0,0160	0,0054
	30	0,021	0,0118	0,0038
	31	0,023	0,0137	0,0055
VI	17	0,022	0,0151	0,0050
	18	0,019	0,0165	0,0063
	19	0,026	0,0163	0,0074
	35	0,025	0,0110	0,0037

207

ферромарганцем, затем ферросилицием или силикомарганцем с отношением в сплаве Mn : Si, равным 3,5 и 4,5. Оптимальным следует признать предварительное раскиснение силикомарганцем с отношением в сплаве Mn : Si, равным 6 и 7.

В стали всех исследованных плавков после ее окончательного раскисления ферросилицием и алюминием неметаллические включения представлены частицами глинозема, но содержание кислорода резко меняется в зависимости от варианта раскисления. Частицы по составу и по распределению их в стали одинаковы, но содержание кислорода находится в прямой зависимости от предварительного раскисления стали.

Характер образующихся частиц продуктов реакций предварительного раскисления и их изменение при выдержке жидкой стали в печи оказали решающее влияние на содержание кислорода (включений глинозема) в готовой стали.

При выплавке стали в высокочастотной печи были отобраны пробы металла в момент введения первой порции ферросплава для раскисления и затем через каждые две минуты вплоть до окончательного раскисления стали ферросилицием и алюминием. Пробы отбирали в кварцевые трубки. Из этих проб путем анодного их растворения были выделены включения.

При предварительном раскислении ферросилицием, затем ферромарганцем в момент введения доменного ферросилиция так, как показано на рис. 30, а, образуются насыщенные кремнеземом высокодисперсные частицы и наряду с ними в меньшем количестве более крупные частицы силикатов железа. Последние, очевидно, с достаточно высокой скоростью удаляются из металла, так как в пробе, отобранной через две минуты, в момент введения в металл ферромарганца, отсутствуют крупные частицы, а высокодисперсные практически остаются без изменения (рис. 30, б). Только в результате последующей двухминутной выдержки жидкой стали выявляются крупные включения (рис. 30, в), число которых с удлинением выдержки увеличивается. Можно предположить, что при выдержке жидкой стали после введения в нее ферромарганца образуются растворы закиси железа и закиси марганца, которые оплакиваются образовавшиеся ранее частицы силикатов, создавая оболочку вокруг последних.

При предварительном раскислении сначала ферромарганцем, затем ферросилицием при введении ферромарганца образуются неправильной формы среднего размера частицы растворов закиси железа и закиси марганца и мелкие окрашенные глобулы силикатов марганца (рис. 31, а). При последующем (через две минуты) введении ферросилиция образуются высокодисперсные частицы силикатов с высоким содержанием

кремнезем и одновременно с этим крупные частицы легко-легких спикатов железа и марганца (рис. 31, б).

В результате подержки жидкой стали после введения в нее ферросилиция частицы укрупняются, сильно уменьшается число высокодисперсных частиц (как это показано на рис. 31, а, на котором представлены частицы окислений, появившихся на пробе стали, отобранной спустя четыре минуты после введения ферросилиция). Очевидно, с течением времени растворы железа и железа марганца взаимодействуют с кремне-земом и окислами марганца, образуя минимально в момент введения ферросилиция, благодаря чему снижается температура плавления частиц — создается укрупнение, благоприятствующее укрупнению частиц. Несмотря на это в стали остаются до ее окончательного раскисления алюминиям остатки мелкие газобульбные частицы.

Существенное различие в процессе образования частиц, появившихся в жидкой стали, можно наблюдать при ее предварительном раскислении силикомарганцем с окислением в слитке марганца к кремнию, ринням 3,5 и 4,5. В момент введения силикомарганца, как показано на рис. 32, а наряду с высокодисперсными частицами образуются крупные газобуль-бы легколегких спикатов. Последующая подержка жидкой стали обеспечивает возможность очищения стали от появившихся в ней частиц, но соотношение между мелкими и крупными ча-стицами остается без изменения вплоть до окончательного рас-кисления стали алюминием (рис. 32, б).

При предварительном раскислении стали силикомарганцем с окислением в слитке марганца к кремнию, ринням 6 и 7, уже в момент введения слитка в значительном количестве об-разуются газобуль среднего размера и кроме этого крупные частицы спикатов (рис. 33, а), которые при последующей под-держке жидкой стали укрупняются за счет печеночения метал-лич газобулей: частицы окислений, представленные на рис. 33, б, обнаружены в пробе, отобранной через четыре минуты после введения в сталь силикомарганца.

В табл. 6 приведен состав частиц окислений, появившихся на проб стали, отобранной перед ее окончательным раскисле-нием алюминием.

Как следует из данных табл. 6, при предварительном ра-скислении слитка ферросилицием, затем ферромарганцем к мо-менту введения в сталь алюминия в ней появились частицы си-лицидов с довольно высоким содержанием в них кремнезема и достаточно высоким содержанием железа и железа.

По составу частицы спикатов, обнаруженных в пробах стали, предварительно раскисленной ферромарганцем, затем ферросилицием или различного состава силикомарганцем,

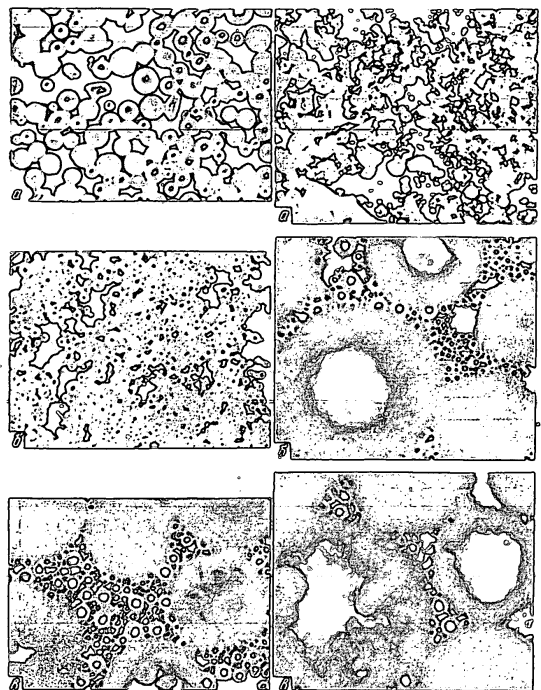


Рис. 32. Изменение частиц окислений в стали, раскисленной ферросилицием, затем ферромарганцем ($\times 150$) [43]

Рис. 31. Изменение частиц окислений в стали, раскисленной ферромарганцем, затем ферросилицием ($\times 150$) [43]

Таблица 6

Состав частиц силикатных включений, выделенных из проб стали, отобранных перед ее окончательным раскислением алюминием, в %

Вариант предварительного раскиснения	Состав силиката		
	SiO ₂	FeO	MnO
I	54,16	16,76	29,08
II	37,20	7,55	55,25
III	33,73	8,54	57,73
IV	34,74	6,66	58,60
V	31,50	4,65	63,85
VI	33,10	5,75	62,15

одинаковы. На этом основании можно было бы прийти к выводу, что варианты предварительного раскиснения равноценны. Существенное различие между этими вариантами предварительного раскисления состоит в том, что при введении в жидкую сталь силикомарганца с высоким отношением в нем марганца к кремнию (6 или 7) сразу образуются крупные глобулы легколавных силикатов, которые с большой скоростью удаляются из стали; таким образом и обеспечивается более низкое содержание кислорода в стали к моменту введения в нее алюминия.

Состав силикатных частиц одинаков независимо от того, раскиснена ли предварительно сталь ферромарганцем, а затем ферросилицием или силикомарганцем, но содержание силикатных частиц в стали перед ее окончательным раскиснением значительно ниже в случае использования для предварительного раскиснения силикомарганца с повышенным отношением в этом составе марганца к кремнию. Это обуславливает и более низкое содержание неметаллических включений или кислорода в готовой стали, предварительно раскисненной силикомарганцем.

Помимо с изучением процесса образования и укрупнения частиц продуктов реакций предварительного раскиснения было отчетливо выявлено гетерогенное строение этих частиц; установлено наличие в них так называемых ядра и оболочки, химический состав которых приведен в табл. 7.

Как следует из данных табл. 7, степень неоднородности химического состава частиц обусловлена режимом предварительного раскиснения стали. В качестве предварительных можно



Рис. 33. Изменение частиц включений в стали, раскисненной силикомарганцем (отношение Mn : Si = 6; $\times 150$)



Рис. 32. Изменение частиц включений в стали, раскисненной силикомарганцем (отношение Mn : Si = 4,5; $\times 150$):
а - проба валята в момент введения сплава;
б - проба валята перед заливкой

Таблица 7

Химический состав частиц неметаллических включений, выделенных из проб, отобранных перед окончательным раскислением стали азотом, в %

Вариант предварительного раскиснения	Состав ядра			Состав оболочки		
	SiO ₂	FeO	MnO	FeO	MnO	SiO ₂
I	39,7	10,0	21,4	12,0	45,0	43,0
II	39,4	3,0	32,1	Силикаты	100,0	Силикаты
III	35,6	7,8	34,0	15,0	55,0	•
IV	34,8	0,8	33,4	Силикаты	100,0	•
V	34,5	5,1	60,0	•	100,0	•
VI	36,3	3,2	33,0	•	100,0	•

показывать следующие предположения о механизме образования этих гетерогенных частиц.

Первое: на поверхности раздела образованных из жидкой или твердых частиц включений с окислительно-восстановительными процессами в жидкой стали концентрируются по-разному атомы марганца или железа марганца II, в конечном счете, железо марганца образует оболочку вокруг ранее появившейся окислительной частицы. С течением времени за счет взаимодействия между ядром и оболочкой и адсорбции новых частиц, очевидно, изменяется состав и оболочки и ядра II, тем не менее, эти укрупненные частицы, как правило, остаются гетерогенными вплоть до окончательного раскиснения стали.

Второе: при подержке стали после ее предварительного раскиснения возможно изменение температуры и состава включений в стали частиц; эти изменения могут привести к раскиснению в жидких окислительных частицах. В результате раскиснения на поверхности частиц может появиться слой, обогащенный железом марганца, — оболочка.

Важно отметить является первый из упомянутых вариантов механизма образования включений в стали гетерогенных окислительных частиц. Основанием для этого утверждения является дополнительное изучение частиц неметаллических включений, обнаруженных в пробах стали, отобранных в процессе лангки в 120-тонных марганцевых печах с основной футеровкой.

На рис. 34,а приведены частицы включений, выделенных при анализе раскиснения проб, отобранных из жидкой стали перед раскиснением ее силико-марганцем. Включения предстает

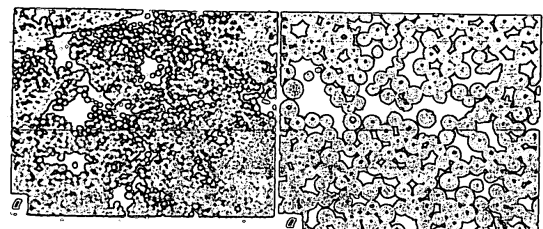


Рис. 34. Очистка поверхности (а) в стали перед предварительным раскиснением в печи (× 500) и кристаллизация (б), выделенные при раскиснении силико-марганцем (× 150)

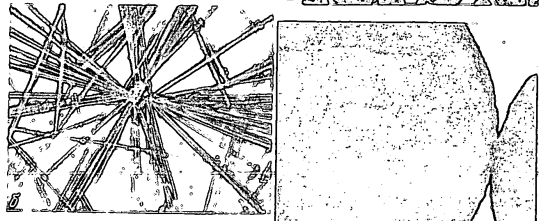


Рис. 35. Сечение в жидкой стали через две минуты после раскиснения в печи силико-марганцем (× 500)

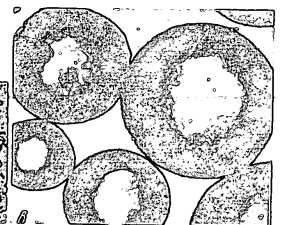


Рис. 36. Глубоководное окисление окислительных частиц, марганца и железа различных размеров (× 150)

лены мелкодисперсными частицами окисьюсulfидов железа и марганца, содержащими до 10% марганца и 90% железа.

Наличие серы в этих частицах установлено по выделению сероводорода, обнаруживаемого при растворении их в 10% соляной кислоте и путем окисления серы до SO_4^{2-} и осаждения из раствора этого аниона катионами кальция, в результате чего получали, как показано на рис. 34, б, кристаллы гипса.

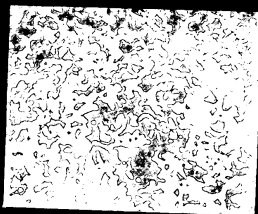


Рис. 37. Частицы сульфидов ($\times 150$)

Включения, выделенные из проб стали, отобранных через две минуты после введения в печь силикомарганца и перед выпуском стали из печи (через 15—20 мин. после присадки силикомарганца), практически одинаковы.

Эти включения представлены:

а) высокодисперсными частицами сульфидов (рис. 35), содержащими свыше 50% железа и от 0,1 до 1% марганца, т. е. частицами сульфидов железа с незначительным содержанием в них сульфида марганца;

б) различных размеров глобулярными частицами силикатов кальция, марганца и железа (рис. 36, а, б, в).

В пробах стали, отобранных из струи (из-под ковша) обнаружены частицы:

а) сульфидов железа и марганца с одинаковым содержанием в них железа и марганца. Очевидно, за счет снижения температуры стали на желобе при выпуске и выдержке в ковше (20 мин.) были созданы благоприятные условия для перераспределения серы между железом и марганцем, в результате чего значительно повысилась доля сульфида марганца. Частицы этих включений приведены на рис. 37;

б) разного размера сложных силикатов кальция, марганца, железа, алюминия (рис. 38, а, б);

в) мелкодисперсных кристаллов свободного корунда (рис. 38, в).

Кроме того, обнаружены, как показано на рис. 39, а, гетерогенные глобулы, состоящие из отдельных частиц, сцементированных силикатным стеклом. После раздробления этих гетерогенных глобул (рис. 39, б) в силикатном стекле обнаружены розетки глинозема, анизотропность которых отчетливо обнаруживается при их изучении в поляризованном свете в скрещенных николях (рис. 39, в).

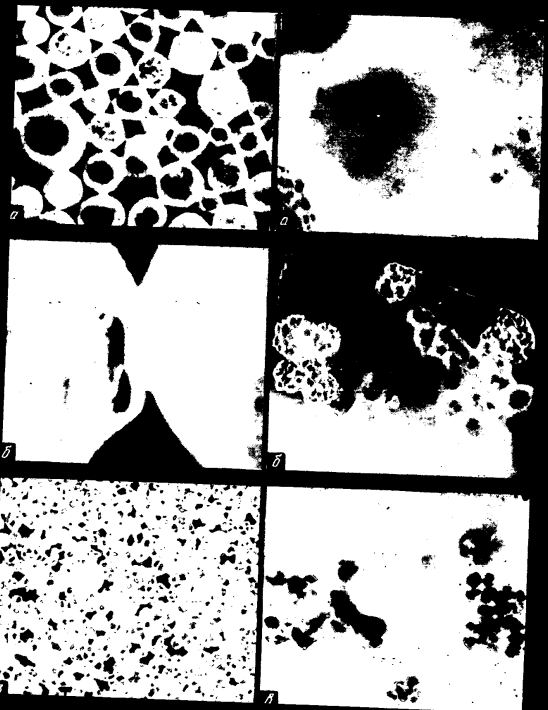


Рис. 38. Мелкие (а) и крупные (б) включения силикатов и силикатного стекла; мелкодисперсные кристаллы (в) свободного корунда ($\times 150$)

Рис. 39. Частицы корунда и силикатного стекла: а — гетерогенные частицы из корунда и силикатного стекла ($\times 150$); б — корундовые розетки и их скопления в силикатном стекле ($\times 250$); в — те же включения в поляризованном свете ($\times 250$)

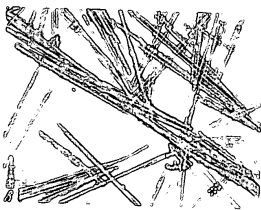
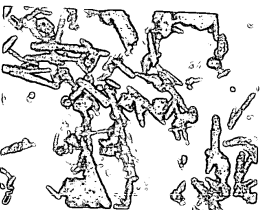


Рис. 40. Включения в горячей смеси ($\times 150$):

а — до обработки после 5-минутной выдержки в 10% HCl ; б — прикисшие шпелы, осевшие на нижний слой; в — шпелы, осевшие на нижний слой микропримесей.

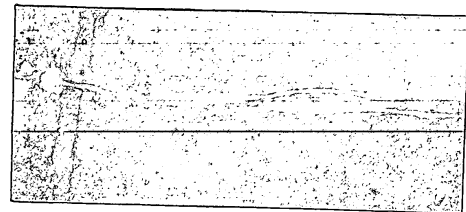
В горячей смеси незначительные включения предельно:

а) в незначительном количестве мелкокристаллическими, прозрачными, бесцветными, трудно обнаруживаемыми на рис. 40, б незначительной формы чешуйчатыми корундами;

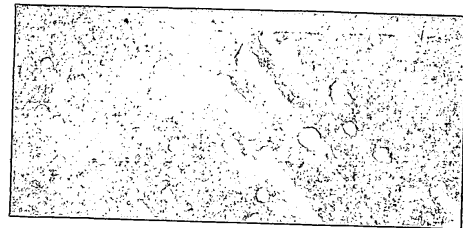
б) в основной массе (рис. 40, а) сильно вытянутыми игольниками, которые в проходящем свете имеют зеленую, золотистую окраску.

Чешуйки гетерогенны. После воздействия на них в течение двух-трех минут 10% раствором соляной кислоты, они, как показано на рис. 40, в, превращаются в бесцветные и прозрачные чешуйки, но сохраняют первоначальную форму. В растворе 10% соляной кислоты после обработки этих чешуек обнаружено 90% марганца, от 0,1 до 1,0% железа и столько же алюминия. В составе обесцвеченных чешуек преобладают кремнезем, окислы марганца и гапсозема. В этом же растворе, как показано на рис. 40, в, обнаружена сера. В незначительных количествах присутствуют окислы железа и окислы кальция.

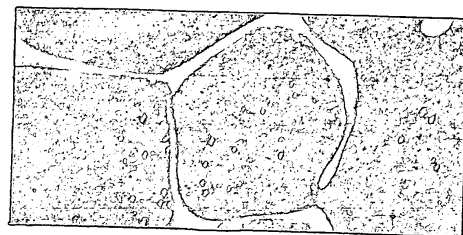
На основании выше изложенного можно сделать вывод о том, что включения чешуек окислов марганца и окислов кальция, образующиеся в процессе обработки, можно объяснить одним из двух вариантов механизма возникновения гетерогенных чешуек, о которых было упомянуто.



а



б



в

Рис. 41. Сульфиды в горячей смеси ($\times 500$):
а — сульфид марганца в горячей смеси; б — окисленные сульфиды марганца в окислительной среде; в — сульфид железа в смеси после теплотермической обработки.

Следовательно, и в готовой стали, выплавленной в крупных марганцевых печах, частицы окислов состоят из ядра и оболочки. Ядро — силикатное стекло, а оболочка — сульфид марганца.

Преобразование сульфида марганца в готовой стали под воздействием и результатами металлографического изучения окислов. При исследовании было применено тонкое травление плавки, который поддерживали при 300—350° в течение 5—7 минут, до появления зеленого-коричневой окраски на его поверхности.

Было установлено, что окислы в готовой стали приобретают бледно-голубую окраску (рис. 41, а).

Подобное окрашивание частиц сульфида марганца, как показано на рис. 41, б, наблюдалось и при тепловом травлении электролитического железа, содержащего 0,5% серы и 1% марганца. При нагревании этого образца в атмосфере водорода, нагретый до 1600°, затем охлажденный до 1200° и выдержанный при этой температуре 30 минут, после чего охлажденный с водой.

В отличие от сульфида марганца сульфид железа в результате тепловое травление окрашивается в синий цвет (рис. 41, в).

Оптимальное значение отношения марганца к кремнию, при котором может быть обеспечено получение жидких марганцевых сплавов в результате совместного расплавления стали углеродными элементами, может быть определено на основе использования термодинамических функций соответствующих реакций расплавления и учета кинетики процесса расплавления [38].

На рис. 42 представлено положение областей твердых и жидких продуктов реакций расплавления стали кремнием и марганцем при 1600° в зависимости от значения $[\%Mn]:[\%Si]$ в слитке, используемом для расплавления, и от остаточного содержания в стали кремния $[\%Si]$.

Область сплавов марганца, содержащих кремний, отделена от области твердого кремнезема пограничной линией 1, область жидких сплавов марганца от твердых растворов

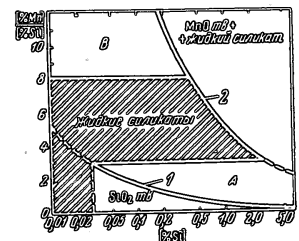


Рис. 42. Области твердых и жидких продуктов расплавления марганцем и кремнием при 1600° [38]

на основе закиси марганца — линией 2. Кроме того, в нижней левой части диаграммы представлена область жидких силикатов железа, которые образуются при наличии в металле до 0,03% кремния.

Область жидких силикатов разделена на три части двумя прямыми линиями, параллельными оси абсцисс. Это деление произведено с учетом кинетики процесса раскисления. Если в жидкую сталь введен такой комплексный раскислитель, как силикомарганец, то с кислородом, растворенным в металле, будут реагировать количества марганца и кремния, прямо пропорциональные содержанию этих элементов в силикомарганце. В этом случае при 1600° могут образоваться жидкие силикаты марганца, если отношение марганца к кремнию в сплаве находится в пределах от 3 до 8. Использование для раскисления сплавов с более высоким или более низким содержанием марганца при той же температуре приводит к образованию продуктов реакции в твердом состоянии, которые вследствие малых скоростей диффузии в них, не следуя равновесию с изменением состава сплава, останутся в твердом состоянии.

В области А при 1600° при условии достижения равновесия продукты реакции раскисления должны быть в жидком состоянии. Если же принять во внимание значение отношения $[\%Mn] : [\%Si]$ в сплаве-раскислителе, то при значении отношения менее трех в результате раскисления будут получены продукты реакции в жидко-твердом состоянии; в первую очередь за счет окисления кремния будут образовываться твердые частицы кремнезема и лишь затем, по мере увеличения отношения $[\%Mn] : [\%Si]$, жидкие силикаты. В области А, таким образом, образуются гетерогенные частицы продуктов реакций раскисления.

Аналогично этому в области В и первую очередь будут образовываться частицы твердой закиси марганца и лишь после снижения значения отношения $[\%Mn] : [\%Si]$ жидкие частицы силикатов марганца.

Концентрация растворенного в жидкой стали кислорода и характер извешенных в ней нерастворимых частиц оказывают существенное влияние на физические характеристики жидкой стали и на процессы сталепарения. Более того, некоторые характеристики жидкой стали почти прямо связаны со свойствами готовой стали.

В качестве примера можно указать хотя бы на установленную связь между поверхностным натяжением растворов железа и марганца и содержанием в этих растворах третьего компонента — кислорода, или, быть может, более точно — наличием растворов закиси железа и закиси марганца [44].

Как представлено на рис. 43, поверхностное натяжение растворов железа и марганца колеблется в широких пределах в зависимости от концентрации марганца. Но можно утверждать также наличие зависимости между поверхностным натяжением этих растворов и содержанием в них кислорода.

В свое время было выявлено влияние раскисления на жидкотекучесть стали и сделана попытка установить связь между жидкотекучестью и свойствами готовой стали [45].

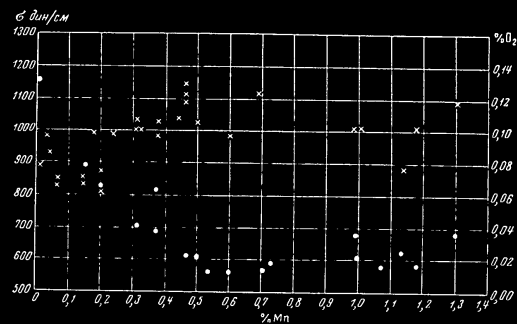


Рис. 43. Поверхностное натяжение железо-марганцевых расплавов [44]: крестики — поверхностное натяжение; точки — содержание кислорода

При определении жидкотекучести U-образной пробой при выплавке стали в мартеновской печи было установлено, что жидкотекучесть зависит от состава используемых для раскисления сплавов и от порядка введения их в сталь. Была выявлена и связь между жидкотекучестью стали и наличием в ней таких пороков, как расслои и шиферный излом.

Более низкая жидкотекучесть — от 150 до 50 мм — была обнаружена при раскислении стали сначала ферросилицием, а затем ферромарганцем. Жидкотекучесть стали, раскисленной силикомарганцем, была в пределах от 180 до 100 мм.

Во всех исследованных плавках жидкотекучесть понижалась после введения феррохрома, но и в этом случае абсолютные значения жидкотекучести стали, раскисленной силикомарганцем, были выше, чем стали, раскисленной ферросилицием и ферромарганцем.

Расплой и шиферный пазом были обнаружены в стали, жидкотекучесть которой была в пределах от 115 до 50 мм. В стали с более высокой жидкотекучестью эти пороки отсутствовали.

Можно признать, что снижение жидкотекучести в известной мере связано с повышением вязкости стали. Если это так, то снижение жидкотекучести вызывает замедление очищения стали от нерастворимых в ней частиц. Повышение вязкости стали затрудняет коалесценцию частиц и их укрупнение.

Таким образом, если в результате раскисления повышается жидкотекучесть стали, то создаются благоприятные условия для очищения стали от продуктов реакции раскисления, т. е. в большей степени обеспечено получение стали с низким содержанием кислорода (окисных неметаллических включений).

Степень загрязнения готовой стали неметаллическими включениями, разумеется, зависит и от конечного раскисления стали. В случае применения для конечного раскисления стали алюминия окисные частицы, обнаруживаемые затем в стали, не всегда являются частицами глинозема. При конечном раскислении алюминием состав образующихся окисных частиц зависит от концентрации растворенного в стали кислорода, наличия в ней взвешенных частиц и их состава и количества введенного алюминия. При соответствующем соотношении между концентрацией растворенного в стали кислорода и алюминия и содержанием и составом нерастворенных в стали окисных частиц в результате конечного раскисления возможно образование синтактов сложного состава с довольно низкой температурой плавления.

Использование элементов с высокой раскислительной способностью, но входящих в состав комплексных сплавов, используемых для конечного раскисления (спикокальций, алюминий—марганец—кремний (AMS), кремний—марганец—кальций (КМК) и др.), при надлежащем составе этих комплексных раскислителей обеспечивает получение раскисленной стали с низким содержанием в ней неметаллических включений.

С. И. Голубев [46] исследовал влияние окончательного раскисления стали ферросилицием и алюминием и комплексным раскислителем AMS. Одновременно с этим была поставлена задача выявить влияние метода производства AMS на результаты раскисления стали.

Комплексный раскислитель был выплавлен в однофазной ферросилициевой шахтной печи из марганцевой руды, боксита, кварцита, железной стружки и древесного угля; получен внепечным способом из марганцевой руды, кварцита, железной окатыши, кальцевой шихты и алюминия; сделан методом сплавления в высокочастотной печи из углеродистого ферромарганца.

45% ферросилиция, кускового алюминия и железной пы-сечки. Кроме этого, использовали AMS, полученный в заводских условиях путем сплавления в дуговой печи. Химический состав AMS, использованного для раскисления стали, приведен в табл. 8.

Таблица 8

Химический состав AMS, использованного для окончательного раскисления стали

Метод получения сплава	№ плавки	Содержание, %					
		C	Mn	Si	Al	P	S
Выплавка в шахтной печи	1	—	26,75	12,61	5,35	—	—
	2	3,58	25,75	12,80	5,51	0,42	0,013
	3	—	25,19	13,23	5,72	—	—
Внепечной	4	0,21	22,24	15,45	5,40	0,28	0,019
Сплавление в высокочастотной печи	1	1,77	23,29	19,11	5,67	0,25	0,015
	2	1,86	27,56	12,73	5,82	0,24	0,014
Сплавление в дуговой печи	1	—	11,19	19,82	4,28	—	—

Исследуемая сталь была выплавлена в индукционной высокочастотной печи емкостью 10 кг с магнетитовым тиглем. Во всех плавках AMS вводили из расчета 600 г алюминия на тонну стали. Одна плавка была раскислена ферромарганцем, ферросилицием и алюминием. После введения в сталь AMS ванну выдерживали без тока в течение двух минут.

Химический состав стали, раскисленной различными сортами AMS, приведен в табл. 9.

С целью выяснения влияния раскисления на механические свойства стали была определена ее ударная вязкость на поперечных и продольных образцах, с загибом типа Мензиса на копре ГЗНП мощностью 30 ккал. Результаты определения приведены в табл. 10.

Как следует из приведенных в табл. 10 данных, пониженной ударной вязкостью характеризуется сталь, раскисленная AMS, полученным путем сплавления в дуговой печи (вариант 1).

Таблица 9

Химический состав стали

Вариант раскисления	№ плавки	Температура стали перед выпуском из печи, °С	Содержание, %					Содержание кислорода в стали перед раскислением, %
			C	Mn	Si	P	S	
I. AMS изготовлен путем сплавления в дуговой печи; Mn:Si:Al = 3:5:1	1	1630	0,29	0,56	0,11	0,016	0,026	—
	2	1635	0,29	0,74	0,10	0,017	0,016	—
	3	1600	0,27	0,69	0,09	0,016	0,013	—
II. AMS получен сплавлением в индукционной печи; Mn:Si:Al = 4:3:1	4	1620	0,21	0,61	0,16	0,020	0,023	0,0225
	5	1630	0,26	0,69	0,18	0,017	0,021	0,0276
	6	1635	0,24	0,67	0,17	0,017	0,016	0,0290
	7	1615	0,18	0,35	0,16	0,018	0,020	0,0183
III. AMS получен выпечным методом; Mn:Si:Al = 4:3:1	8	1680	0,20	0,50	0,11	0,019	0,019	0,0300
	9	1675	0,21	0,56	0,10	0,021	0,016	0,0342
	10	1655	0,22	0,59	0,11	0,018	0,018	0,0269
IV. AMS выплавлен в шахтной печи; Mn:Si:Al = 4:2:1	11	1700	0,23	0,57	0,17	0,020	0,022	0,0361
	12	1690	0,21	0,51	0,15	0,020	0,023	0,0283
	13	1640	0,22	0,62	0,16	0,022	0,017	0,0219
V. AMS получен сплавлением в индукционной печи; Mn:Si:Al = 4:2:1	15	1620	0,22	0,70	0,18	0,023	0,023	0,030
	16	1660	0,22	0,65	0,16	0,023	0,018	0,0302
VI. Раздельное раскисление ферромарганцем, ферросилицием и алюминием	14	1650	0,22	0,46	0,15	0,018	0,021	0,0291

Таблица 10

Ударная вязкость стали, в кДж/см²

Вариант раскисления	№ плавки	Образцы	
		продольные	поперечные
I	1	10,91	11,52
	2	15,79	15,54
	3	13,32	13,30
II	4	18,10	17,72
	5	18,23	17,42
	6	13,53	17,32
	7	21,02	21,78
III	8	18,55	18,90
	9	19,67	19,30
	10	18,07	18,59
IV	11	14,09	13,38
	12	16,85	15,21
	13	16,83	17,48
V	15	19,87	18,89
	16	19,56	19,41
VI	14	17,60	15,63

и раскисления раздельно ферромарганцем, ферросилицием и алюминием (вариант VI).

При оценке влияния метода раскисления на ударную вязкость стали было учтено и влияние размера зерна. Размер зерна был определен в стали, закаленной с 880—900° в воде. Сталь всех плавов, за исключением № 11, 12 и 13, характеризуется однородным размером зерна (№ 7 и 8), т. е. сталь мелкозернистая. Сталь плавов № 11, 12 и 13 более крупнозернистая, размер зерна неоднородный (№ 2—6, 4—7 и 4—6); этим можно объяснить пониженную ударную вязкость стали этих плавов, раскисленных AMS, выплавленных в шахтной печи.

Для оценки степени загрязненности стали неметаллическими включениями они были выделены в результате анодного

растворения стали. В качестве электродита был использован раствор, рекомендованный Ю. Т. Лукашевич-Дувановой, содержащий 3% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1% NaCl и 0,1% $\text{KNaC}_2\text{H}_3\text{O}_6$. Электролиз вели при напряжении в 6 в и силе тока на 1 образец 0,8 а в течение 48—50 часов. Карбиды в выделенном осадке включений разрушали путем окисления 4% раствором KMnO_4 в 10% растворе азотной кислоты при нагреве до 80° с последующим разложением выпавшей диоксида марганца перекисью водорода.

После подобного разрушения карбидов остаток неметаллических включений отфильтровывали, промывали, прокачивали и взвешивали, определяя таким образом содержание неметаллических включений в стали. Прокатанный осадок обрабатывали в платиновом тигле плавиковой кислотой с добавкой нескольких капель серной кислоты и прокачивали снова до постоянного веса; по разности весов до и после обработки определяли содержание кремнезема в силикатах. Затем осадок в тигле обрабатывали концентрированной соляной кислотой при 80—90° в течение часа, раствор отфильтровывали; осадок на фильтре промывали, озолили, прокачивали и взвешивали. Принимали, что полученный при этом осадок следует отнести к шпинелям среди выделенных включений, а окислы, обнаруженные в фильтрате, — к соединениям, входящим в состав силикатных включений.

Содержание в стали неметаллических включений и состав последних приведены в табл. 11.

Данные табл. 11 свидетельствуют, что метод изготовления АМС и его состав не оказывают существенного влияния на степень загрязнения стали неметаллическими включениями. Не зависит содержание неметаллических включений в готовой стали и от содержания кислорода в жидкой стали перед ее раскиснением.

Состав неметаллических включений зависит от значения отношения $\text{Mn} : \text{Si}$ в АМС. Содержание шпинели во включениях, выделенных из стали, раскисненной АМС с отношением $\text{Mn} : \text{Si}$, равным 2 (плавки № 11, 12, 13, 15, 16), выше, чем во включениях, выделенных из стали с более низким отношением $\text{Mn} : \text{Si}$ в слитке.

Естественно, снижение содержания в слитке кремния повышает долю кислорода, связываемого более сильным раскислителем — алюминием.

Наиболее высокое содержание неметаллических включений обнаружено в стали, раскисненной раздельно ферромарганцем, ферросилицием и алюминием.

Результаты определения химического состава неметаллических включений, выделенных из стали, раскисненной АМС,

Таблица 11

Содержание и состав неметаллических включений в стали, в %

Вариант раскиснения	№ плавки	Содержание неметаллических включений, %	Во включениях			Состав шпинели			Состав силикатов				
			шпинели	силикатов	остаток	Al_2O_3	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	
I	1	0,0383	73,65	26,52	—	—	—	—	56,34	36,40	3,51	3,75	
	2	0,0286	82,75	17,25	—	—	—	—	61,21	30,80	2,39	5,60	
	3	0,0337	75,90	25,10	—	—	—	—	50,28	38,60	6,92	4,20	
II	4	0,0391	65,95	34,05	—	—	—	—	48,89	67,70	11,45	2,96	
	5	0,0333	78,30	21,70	—	—	—	—	28,93	59,40	7,30	4,37	
	6	0,0310	68,42	31,58	—	—	—	—	34,19	32,06	10,40	3,35	
	7	0,0305	75,60	24,40	—	—	—	—	28,81	60,73	4,80	6,66	
	8	0,0330	73,91	27,09	—	—	—	—	25,50	58,52	11,26	4,72	
III	9	0,0290	60,20	39,80	—	—	—	—	29,88	59,60	6,30	4,22	
	10	0,0292	70,30	29,70	—	—	—	—	23,05	51,05	18,45	7,66	
IV	11	0,0361	88,33	11,67	—	—	—	—	41,45	43,79	8,76	6,00	
	12	0,0332	87,25	12,75	—	—	—	—	2,02	43,20	40,16	11,90	4,74
	13	0,0321	85,60	14,40	—	—	—	—	38,03	46,25	12,67	3,05	
V	15	0,0338	83,15	16,85	—	—	—	—	0,41	32,07	58,49	5,30	4,44
	16	0,0317	87,10	12,90	—	—	—	—	0,65	43,91	49,13	4,32	2,44
VI	14	0,0502	73,81	26,19	—	—	—	—	0,63	66,25	17,19	44,68	1,58

показывают, что включения представлены шпинелью с весьма высоким содержанием в ней глинозема и силикатами, также богатыми глиноземом.

Результаты только что изложенного исследования опровергают часто высказываемые утверждения о том, что применение такого комплексного раскислителя, как AMS, не достигает цели, так как при этом основную роль раскислителя выполняет алюминий и что другие элементы-раскислители почти не принимают участия в раскислении. Это не так. При использовании AMS, конечно, образуются частицы шпинели с высоким содержанием в последней окиси алюминия, но кроме этого, в значительном количестве образуются и частицы силикатов с температурой плавления более низкой, чем температура плавления шпинели, а тем более глинозема.

Таблица 12

Влияние раскисления на жидкотекучесть стали, форму и содержание неметаллических включений в стали

Сталь раскислена	Жидкотекучесть		Характеристика частиц неметаллических включений	Содержание неметаллических включений, %
	°C	мм		
Ферросилицием, затем ферромарганцем	1600	112	Среднего размера. Много остроугольных частиц	0,0863—0,0827
	1660	110		
	1750	110		
	1750	116		
	1800	130		
Ферромарганцем, затем ферросилицием	1480	0	В основном крупные, круглые	0,0428—0,0516
	1520	50		
	1600	97		
	1700	200		
	1800	175		
	1800	233		
КМК	1520	0	Крупные, глобулярные	0,0170—0,0130
	1520	115		
	1520	150		
Алюминием	1500	0	Остроугольные. Расположены беспорядочно. Наблюдается скопление частиц	0,0470
	1500	50		
	1600	128		
	1600	140		

Последнее обстоятельство благоприятствует очищению жидкой стали от продуктов реакций раскисления.

Влияние состава сплавов, применяемых для раскисления стали, порядка их введения в металл и температуры стали в момент ее раскисления на жидкотекучесть стали на форму частиц и неметаллических включений и их содержание в углеродистой стали было изучено под руководством А. Ф. Филиппова [49]. Для определения жидкотекучести использовали U-образную пробу. Температуру жидкой стали измеряли термометром погружения. В качестве раскислителей использовали 75% ферросилиций, ферромарганец, КМК (13% Mn, 69,9% Si и 15,50% Ca) и алюминий.

Результаты этих определений приведены в табл. 12.

Как видно, наиболее высокое содержание неметаллических включений обнаружено в стали, раскисленной ферросилицием, затем ферромарганцем, и наиболее низкое, — раскисленной КМК. Жидкотекучесть стали в пределах группы плавок отдельных вариантов раскисления, конечно, зависит от температуры, но сталь, раскисленная КМК, даже при относительно низкой температуре обладает довольно высокой жидкотекучестью.

Форма частиц неметаллических включений, которая обусловлена температурой плавления образующихся при раскислении окисных соединений, оказывает влияние на жидкотекучесть стали и в конечном счете на степень загрязнения стали неметаллическими включениями.

Благоприятное влияние применения комплексных раскислителей на результаты как предварительного, так и окончательного раскисления требует расширения исследований с целью установления в первую очередь оптимального состава комплексных раскислителей и методов их производства.

Необходимость расширения применения комплексных раскислителей была признана еще в 1933 г. на Первом Всесоюзном съезде по качественным сталям, но следует признать, что ныне объем производства комплексных раскислителей далеко не соответствует возросшему производству стали в стране. Ненормальным следует признать положение, при котором производство таких комплексных раскислителей, как AMS и КМК, до сих пор не организовано на ферросплавных заводах.

Заключение

Получение стали с низким содержанием кислорода зависит не только от раскислительной способности элементов-раскислителей, но и от того, насколько полно очищена жидкая сталь от частиц продуктов реакций раскисления.

Увеличение размера этих частиц оказывает при прочих равных условиях решающее влияние на повышение скорости удаления частиц из жидкой стали. Жидкие частицы укрупняются путем коалесценции значительно быстрее, чем частицы, находящиеся в жидкой стали в твердом состоянии.

Если учесть, что окислы элементов-раскислителей, обладающих высокой раскислительной способностью, характеризуются высокой температурой плавления, то порядок введения раскислителей и использование комплексных раскислителей для предварительного раскисления стали имеют решающее влияние и отношение получения стали с минимальным содержанием кислорода или окисных неметаллических включений.

Благоприятное влияние оказывает применение комплексных раскислителей и для окончательного раскисления стали. В состав подобных комплексных раскислителей входят элементы с высокой раскислительной способностью.

Внимание исследователей должно быть привлечено к изучению процессов образования в жидкой стали частиц продуктов реакций раскисления и их взаимодействия с другими составляющими стали.

П о л о ж е н и е

ПОВТОРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТАЛИ

Содержание растворенного в жидкой стали кислорода и наличие в ней нерастворимых окислов и оксисульфидов определяются раскислительной способностью элементов-раскислителей, средством последних к сере и условиями, обеспечивающими коалесценцию частиц продуктов реакций раскисления и их удаление из жидкой стали.

Концентрация растворенного в стали кислорода и содержание неметаллических включений в готовой стали зависят от степени раскисления жидкой стали, но они отнюдь не равновесны с ней вследствие изменения состава стали в процессе ее затвердевания и под влиянием внешнего воздействия.

Изменение концентрации растворенного в стали кислорода и процесса ее выпуска, раскиски и затвердевания неизбежно за счет смещения равновесия реакций раскисления при понижении температуры. Реакции взаимодействия между растворенным кислородом и элементами-раскислителями экзотермичны. Если после введения раскислителя в жидкий металл, при последующей выдержке в печи, было достигнуто равновесие соответствующих реакций раскисления, то затем, начиная с выпуска стали из печи и до окончания затвердевания стали, температура последней, естественно, понижается, а это понижение благоприятствует образованию окислов элементов раскислителей. Можно сказать, что после выпуска из печи наблюдается так называемое самораскисление стали или снижение концентрации растворенного в ней кислорода без дополнительного введения в жидкую сталь раскислителей.

Степень развития процесса самораскисления стали зависит от влияния температуры на раскислительную способность элементов, растворенных в стали, и от скорости затвердевания стали, т. е. от того, обеспечено ли время, потребное для

осуществления реакций между кислородом и элементом-раскислителем.

Следовательно, если невозможно вследствие понижения температуры устранить самораскисление стали, то нельзя и рассчитывать на получение стали, свободной от неметаллических включений, так как условия для удаления, особенно из застывающей в изложнице стали, частиц продуктов реакций раскисления крайне неблагоприятны: во-первых, понижение температуры вызывает повышение вязкости стали, во-вторых, пребывание стали в жидком состоянии кратковременно.

Коалесценция частиц, образующихся при самораскислении, затруднена, и поэтому вполне возможно, что эти окисные частицы, оставшиеся в стали, не влияют на степень загрязнения стали неметаллическими включениями, если загрязнение определяется металлографическим методом при относительно невысоких увеличениях. Тем не менее эти мельчайшие частицы загрязняют сталь и, несомненно, оказывают влияние на ее свойства.

Естественно, самораскисление изменяет лишь состояние, в котором кислород находится в стали, — за счет образования нерастворимых оксидов элементов-раскислителей снижается концентрация растворенного кислорода, и только. Но если эти окислы даже полностью остаются в стали, то общее содержание кислорода остается неизменным. Или, если допустить возможность удаления части образующихся оксидов из стали, то самораскисление может вызвать лишь снижение, но отнюдь не повышение общего содержания кислорода.

В результате наблюдений, хотя еще немногочисленных, установлено, что содержание кислорода в стали, хорошо раскисленной в печи, во время ее выпуска и разливки, как правило, повышается. Это повышение содержания кислорода в раскисленной стали после ее выпуска из печи можно отнести за счет так называемого повторного окисления.

Установление причин и источников «повторного окисления» является одной из важнейших задач современной металлургии качественных сталей. Повторное окисление, степень которого можно определить значением повышения общего содержания кислорода в стали, может быть следствием окисления составляющих стали кислородом воздуха, загрязнения стали частицами шлака и окислительных материалов футеровки, желоба, ковша и других сталеразливочных устройств. Нахождение эффективных средств борьбы против повторного окисления возможно после установления его источников.

Насколько велико значение повторного окисления? В табл. 13 приведены данные об изменении содержания кислорода в жидком металле в восстановительный период плавки

Таблица 13

Изменение содержания кислорода в стали в восстановительный период плавки и в процессе разливки

№ плавки	Содержание кислорода, ‰					
	перед скачиванием окислительного шлака	через час от начала восстановительного периода	перед выпуском из печи	в ковше	из слитка 1-го поддона	из слитка 5-го поддона
1	0,0056	0,0032	0,0019	0,0030	0,0041	0,0048
2	0,0070	0,0043	0,0034	—	0,0043	0,0049
3	—	0,0036	0,0024	0,0028	0,0037	0,0044
4	0,0091	0,0032	0,0030	0,0029	0,0048	0,0046
5	0,0109	0,0022	0,0020	0,0024	0,0040	0,0046
6	0,0063	0,0034	0,0026	0,0040	0,0040	0,0044
7	0,0072	0,0030	0,0016	0,0044	0,0040	0,0048

и в процессе разливки шарикоподшипниковой стали, выплавленной в 20-тонных дуговых печах на жидком полупродукте из мартеновской печи. Восстановительный период плавки вели под белым или карбидным шлаками. Перед выпуском из печи сталь раскисляли кусковым ферросилицием, а затем алюминием.

Содержание кислорода определено в пробах стали, отобранных перед скачиванием окислительного шлака, через час от начала восстановительного периода плавки, перед выпуском из печи, из ковша и слитков первого и пятого поддонов [47].

Средние данные об изменении содержания кислорода в пробах стали исследованных плавки в соответствии с результатами, приведенными в табл. 13, представлены на рис. 44.

Как следует из табл. 13 и графиков рис. 44, повторное окисление является одним из существенных факторов, определяющих качество готовой стали.

За счет повторного окисления в два-три раза повышается содержание кислорода в стали во время ее выпуска и разливки. Почти во всех случаях содержание кислорода в стали слитка первого поддона выше, чем содержание в пробе, отобранной через час после начала восстановительного периода; другими словами, в процессе разливки почти на пет сведены усилия, связанные с раскислением стали в печи.

Что же является причиной повышения содержания кислорода в стали во время ее выпуска и особенно в процессе разливки?

Подробно этот вопрос не был изучен, но можно утверждать, что повышение содержания кислорода является следствием окисления металла кислородом воздуха. Это подтверждается,

как показано в табл. 14, результатами определения содержания азота в пробах стали, отобранных перед выпуском из печи, из ковша и из слитка пятого поддона.

Из данных табл. 13 следует, что во всех плавках наблюдается некоторое окисление стали во время выпуска из печи, между тем содержание азота, как видно по данным табл. 14, во время выпуска снижалось, и это можно было бы принять как отрицание того, что сталь окисляется кислородом воздуха. Действительно, повышение содержания кислорода в стали не сопровождается повышением содержания азота. Но понижение

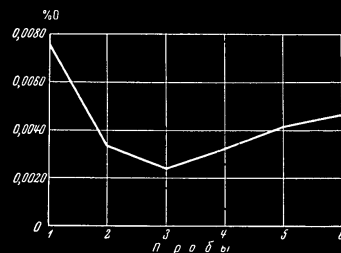


Рис. 44. Изменение содержания кислорода по ходу плавки и разливки [47].

1 - перед окончанием окислительного периода; 2 - через час от начала восстановительного периода; 3 - перед выпуском стали из печи; 4 - в ковше; 5 - из слитка первого поддона; 6 - из слитка пятого поддона

содержания азота во время выпуска можно объяснить тем, что содержание азота в пробе, отобранной перед выпуском, не соответствует концентрации этого элемента по всем объему ванны жидкого металла 20-тонной дуговой печи; всегда концентрация азота в верхних слоях ванны выше вследствие незначительной скорости диффузии азота в спокойном металле восстановительного периода плавки. Перемешивание стали во время заполнения ею ковша способствует выравниванию концентрации азота по всем объему металла.

Во всех плавках во время разливки наблюдалось повышение содержания кислорода в стали и, соответственно, заметное повышение содержания азота. Таким образом, можно признать, что источником повторного окисления стали исследованных плавков, несомненно, является кислород воздуха.

Таблица 14

Изменение содержания азота в стали во время ее выпуска из печи и разливки

№ плавки	Содержание азота, %		
	перед выпуском из печи	из ковша	из стали 5-го поддона
1	0,0081	0,0059	0,0062
3	0,0090	0,0050	0,0086
4	0,0062	0,0048	0,0102
5	0,0080	0,0062	0,0073
6	0,0096	0,0062	0,0065
7	0,0084	0,0053	0,0076

Каков же механизм взаимодействия этого кислорода с жидкой сталью? Взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью жидкой стали и окисление последней, казалось бы, являются одним из наиболее вероятных вариантов механизма повторного окисления. Конечно, окисление поверхности жидкой стали имеет место, но оно не является решающим.

Источником повторного окисления стали является кислород воздуха, инжектированного в жидкую сталь. Это — кислород, попавший в объем жидкой стали и внутри жидкой стали взаимодействующий с ее составляющими. При заполнении ковша и изложниц вместе со струей стали в ванну жидкого металла попадает и значительное количество воздуха.

Эти соображения подтверждаются некоторыми данными, полученными при изучении влияния метода выплавки шарикоподшипниковой стали на ее загрязнение неметаллическими включениями. Содержание кислорода и азота было определено в пробах, отобранных перед выпуском стали из печи и из слитков. Сталь выплавалась в вакуумной дуговой печи с основной футеровкой. После выпуска из печи в течение трех минут сталь выдерживали в ковше и отливали в слиток весом 420 кг. Результаты определения содержания кислорода и азота в стали отдельных плавков приведены в табл. 15.

Как видно, при выпуске из печи и при заполнении изложницы содержание в стали как кислорода, так и азота повысилось. Одновременно повышение содержания этих двух элементов указывает на то, что причиной повторного окисления является инжекция воздуха в жидкую сталь, а отнюдь не только окисление поверхности струи и зеркала в ковше и изложнице.

Было ли устранено повторное окисление, когда поверхность стали была защищена от соприкосновения с воздухом?

При выпуске и разливке стали, вылавленной из поддувной печи, была сделана попытка защитить поверхность стали четыреххлористым углеродом от соприкосновения с воздухом (плавки № 14, 15, 16; табл. 15).

Стали выпускали в ковш по желобу, покрытому чугунной крышкой с отверстием, через которое четыреххлористый углерод заливали на поверхность текущей по желобу стали; четыреххлористый углерод заливали и на поверхность стали при наполнении ею ковша. Судя по содержанию кислорода в слитках стали этих плавов и по изменению содержания в стали азота в процессе разливки, защита поверхности четыреххлористым углеродом не устранила окисления.

Жидкая сталь плавов № 17, 18 и 19 в ковше была продута окисью углерода, благодаря чему она была очищена от азота:

Таблица 15

Изменение содержания кислорода и азота в процессе выпуска и разливки шаркоподшипниковой стали, вылавленной в поддувную дуговую печь

№ плавки	Содержание кислорода, %		Содержание азота, %	
	перед выпуском	в слитке	перед выпуском	в слитке
1	0,0023	0,0046	—	—
2	0,0018	0,0030	—	—
3	0,0012	0,0041	—	—
4	0,0028	0,0047	—	—
5	0,0031	0,0046	—	—
6	0,0042	0,0052	—	—
7	0,0030	0,0042	0,0039	0,0053
8	0,0015	0,0030	0,0048	0,0053
9	0,0020	0,0022	—	—
10	0,0024	0,0037	—	—
11	0,0017	0,0023	—	—
12	—	—	0,0056	0,0068
13	—	—	0,0043	0,0053
14	—	0,0029	0,0051	0,0060
15	—	0,0024	0,0058	0,0060
16	0,0015	0,0020	0,0055	0,0068
17	—	0,0033	0,0048	0,0048
18	0,0038	0,0025	0,0046	0,0049
19	—	0,0084	0,0044	0,0046

по крайней мере, содержание азота в процессе выпуска и разливки осталось без изменения.

Повышение содержания азота при выпуске стали из мартеновских и электрических печей в свое время было отмечено В. И. Явойским [48].

Повышение содержания кислорода в стали в процессе выпуска и разливки может быть следствием загрязнения стали частицами шлака и огнеупорных материалов футеровки сталеразливочных устройств. В этом случае повышение содержания кислорода, естественно, не является результатом окисления стали, а объясняется задуванием в ней готовых окислов, т. е. источник повышения содержания кислорода можно лишь условно отнести к «повторному окислению».

Установить источник присутствующих в стали экзогенных окисных включений методами химического или металлографического анализа почти невозможно. Нельзя при использовании этих методов утверждать, что наличие, скажем, частиц силикатов алюминия является результатом загрязнения стали только частицами продуктов реакций раскисления ее кремнием и алюминием, так как возможно наличие этих силикатов и вследствие загрязнения стали частицами шлака и огнеупорных материалов футеровки желоба, ковша, спонного припаса.

Применение искусственных радиоактивных изотопов позволило более точно установить источник загрязнения стали экзогенными неметаллическими включениями в процессе ее выпуска и разливки. Наличие задувавшихся в стали частиц шлака и огнеупорных материалов можно установить, если один из элементов, входящих в состав этих частиц, будет обладать радиоактивностью.

Для установления загрязнения шаркоподшипниковой стали частицами шлака радиоактивный изотоп элемента, входящего в состав шлака, был введен в шлаковую смесь [49]. Из слитков стали затем отбирали пробы и из этих проб электролизом выделяли неметаллические включения. Обнаружение активности в выделенных включениях должно было свидетельствовать о задувании шлака в стали. Последовательно «отмечая» шлаки и огнеупорные материалы, с которыми сталь соприкасается в процессе выпуска и разливки, зная удельную активность каждого из них и огнеупорных материалов, зная вес выделенных неметаллических включений, можно было установить, какой из этих источников и в какой степени является причиной загрязнения стали.

В качестве радиоактивного индикатора был использован изотоп кальция Ca^{45} , обладающий мягким β^+ -излучением, с периодом полураспада, равным 180 дням.

Для установления степени загрязнения шарикоподшипниковой стали частицами шлага дуговых печей в процессе выпуска и разливки были проведены плавки в полудонной печи с кислой футеровкой и в трехтонной — с основной. Радиоактивный изотоп кальция в виде CaSO_3 вводили в шлаковые смеси восстановительного периода плавки. Образцы стали, из которых выделяли включения, были отобраны из ковша и слитков.

Интенсивность излучения проб шлаков, отобранных перед выпуском стали из печи с кислой футеровкой, была в пределах от 7450 до 14800 импульсов в минуту на 1 г; с основной — от 2620 до 4270 импульсов в минуту на 1 г. Содержание неметаллических включений в стали, выплавленной в печи как с кислой, так и с основной футеровкой, колебалось в пределах от 0,0092 до 0,0142 %. Все пробы выделенных неметаллических включений были в пределах от 0,0224 до 0,446 г. Активности в выделенных неметаллических включениях не была обнаружена. Это свидетельствует, что шлаки восстановительного периода дуговых печей с кислой и основной футеровкой не являются источником загрязнения стали неметаллическими включениями ни в процессе плавки, ни при совместном выпуске стали и шлака из печи в ковш.

Для того чтобы выявить, загрязняется ли сталь частицами огнеупорных материалов сифонного припаса, была изготовлена партия огнеупорных изделий с введенным в шихту радиоактивного изотопа кальция. Сталь была выплавлена по обычной заводской технологии.

В результате определения активности выделенных неметаллических включений было установлено, что от 5 до 9% общего содержания неметаллических включений в стали должно быть отнесено за счет загрязнения стали частицами огнеупорных материалов футеровки сифонов.

Для установления загрязнения стали частицами огнеупорных материалов футеровки ковша был изготовлен кирпич методом полусухого прессования массы, состоящей из 75% шихты высокого класса марки К и 25% огнеупорной глины Люботинского и Часовирского месторождений. «Помечен» была не вся огнеупорная масса, а только слой кирпичей, примыкающий к рабочей поверхности ковша, т. е. поверхность, которая соприкасается с жидкой сталью и шлаком. В ковш, футерованный радиоактивными огнеупорными материалами, выпускали сталь из печи вместе со шлаком. Из ковша было отливо пять плавки. Образцы стали отбирали из средней части слитка.

Результаты подсчета интенсивности излучения выделенных неметаллических включений приведены в табл. 16.

Таблица 16

Активность частиц неметаллических включений, выделенных из стали

№ плавки	Содержание неметаллических включений в стали, %	Удельная активность ими, мКи, на 1 г
1	0,0122	2760
2	0,0106	108
3	0,0123	0

Отсутствие активности частиц выделенных неметаллических включений из стали плавки № 3 показывает, что активный слой огнеупорной футеровки ковша толщиной в 10 мм был размыт сталью и шлаком двух предыдущих плавки. Было установлено, что доля неметаллических включений, попавших в сталь за счет разрыва огнеупорного кирпича ковша, составляет 17,8% общего содержания неметаллических включений в стали.

Повышение качества стали путем снижения содержания в ней неметаллических включений неразрывно связано с изысканием путей устранения повторного окисления стали. Установление оптимального температурного режима и скорости разливки, изыскание методов защиты жидкой стали от взаимодействия с воздухом, применение для изготовления футеровки желоба, ковша и сифонных огнеупорных материалов, устойчивых против жидкой стали и шлаков, применение устройств, устраняющих попадание выделенных из стали окислов в изложницу, — все это должно быть принято во внимание при изыскании действенных средств против повторного окисления стали.

Возможность снижения загрязнения стали частицами огнеупорной футеровки ковшей подтверждена результатами исследования Е. С. Калининкова, выполненного совместно с Украинским институтом огнеупоров [50].

Шарикоподшипниковая сталь, выплавленная в дуговых печах, была разлита из ковша, футерованного вихотным, каолиновым и высокоглиноземистым кирпичом, который был «помечен» введенным в шихту при его изготовлении изотопа радиоактивного кальция. Из проб стали, отобранных из ковша и из двух слитков, были выделены неметаллические включения и после определения их активности вычислена доля неметаллических включений, наличие которой обусловлено запылением в сталь частиц футеровки ковша. Максимальная доля неметаллических включений, попавших в сталь за счет разрыва

кирпича ковшей, в общем содержании неметаллических включений в стали при разливке из ковша, футерованного высокоглиноземистым кирпичем, составляет 2,86 процента, каолиновым кирпичем — 7,5 и шамотным — 12,82%. Кроме этого, во многих пробах стали, отлитой из ковша, футерованного высокоглиноземистым кирпичем, не обнаружено включений, попавших в сталь вследствие загрязнения ее частицами футеровки ковша.

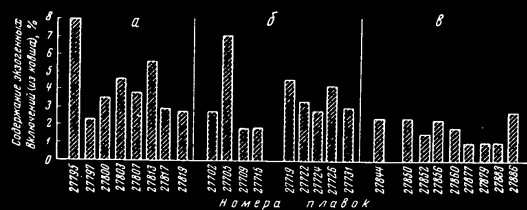


Рис. 45. Доля неметаллических включений в стали, отлитой из ковша, футерованного высокоглиноземистым (а), каолиновым (б) и шамотным (в) кирпичем [50]

На рис. 45 представлены данные о доле неметаллических включений (% общего содержания включений), обнаруженных в стали, отлитой из ковша, футерованного шамотным, каолиновым и высокоглиноземистым кирпичем.

В связи с обсуждением явления повторного окисления необходимо обратить внимание исследователей и практиков сталеварения на связь между полнотой раскисления стали в печи и ее повторным окислением во время выпуска и разлива.

На рис. 46 представлено изменение содержания кислорода в мартеновской стали. Содержание кислорода в жидкой стали обеих марок перед раскислением силикомарганцем практически одинаково. В результате раскисления силикомарганцем резко снижено содержание кислорода в стали 36 Г2С; более низкое содержание углерода в стали 20 П, меньшее количество силикомарганца, использованного для ее раскисления в печи и, наконец, более короткое (8—12 мин.) время пребывания стали в печи после введения в нее силикомарганца и до выпуска (сталь 36 Г2С выдерживали 15—25 мин.) обусловили более высокое содержание кислорода в стали 20 П перед выпуском ее из печи. В результате дополнительного

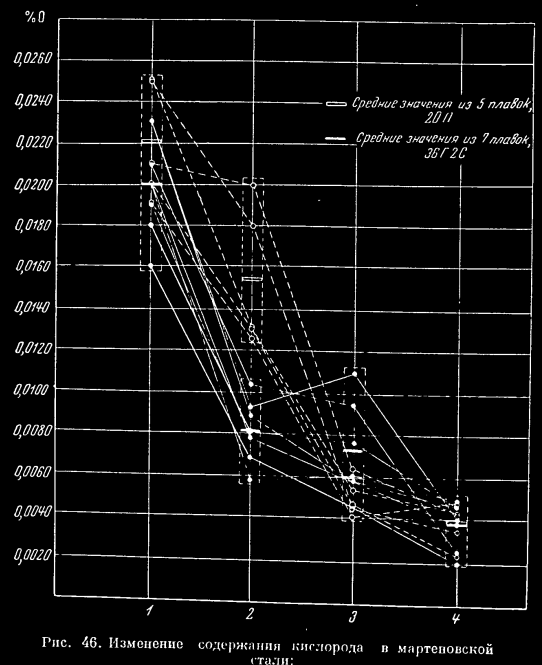


Рис. 46. Изменение содержания кислорода в мартеновской стали:

штриховые линии — сталь 20 П (0,18—0,25% С; 0,4—0,6 Мн; 0,17—0,37% Si; $\leq 0,045\%$ S и P); сплошные линии — сталь 36 Г2С (0,32—0,40% С; 1,5—1,8% Мн; 0,4—0,7% Si; $\leq 0,04\%$ S и P);

1 — перед раскислением в печи силикомарганцем; 2 — перед выпуском из печи; 3 — в струе из ковша; 4 — в готовом прокате

раскисления этих сталей в ковше ферросилицием и алюминием происходит дальнейшее понижение содержания кислорода в стали.

Естественно, при этом методе раскисления нельзя по изменению содержания кислорода в стали судить о ее повторном окислении при выпуске. Однако нельзя отрицать взаимодействия между кислородом воздуха и жидкой сталью и в этом случае.

Заслуживает внимания то, что, судя по изменению содержания кислорода, во-первых, не наблюдается повторное окисление при разливе стали обеих марок и содержание кислорода в готовой стали этих марок практически одинаково; во-вторых, это содержание ниже, чем в пробе стали, отобранной в струе из-под ковша при заполнении 3-го поддона.

Не отдавая предпочтения раскислению стали в ковше, особенно при выплавке стали в электрических печах, тем не менее необходимо отметить, что установление связи между полнотой раскисления стали в печи и развитием повторного окисления является одним из объектов дальнейших углубленных исследований.

З а к л ю ч е н и е

Концентрация растворенного кислорода и содержание окисных неметаллических включений в готовой стали зависят не только от степени полноты раскисления, но обусловлены и изменением состава стали в процессе ее охлаждения, затвердевания и под влиянием внешнего воздействия.

В результате повторного окисления, как правило, содержание кислорода в стали во время выпуска ее из печи и разлива повышается. Источниками повторного окисления являются кислород воздуха и застывшие в стали частицы шлака и огнеупорных материалов сталеразливочных устройств.

Повторное окисление может быть устранено или во всяком случае ослаблено за счет сокращения расстояния между концом сливного желоба печи и поверхностью стали в ковше, применения для изготовления футеровки сталеразливочных устройств огнеупорных материалов более высокого качества и разлива стали в вакууме или в атмосфере инертного газа.

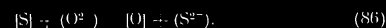
Г л а в а 11

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-РАСКИСЛИТЕЛЕЙ С СЕРОЙ И АЗОТОМ

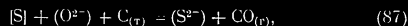
Большинство элементов-раскислителей обладает высоким сродством не только к кислороду, но и к растворенным в жидком металле сере и азоту. Следовательно, одновременно с раскислением стали возможно за счет наличия в растворе элементов-раскислителей образование сульфидов и нитридов этих элементов; сульфиды и нитриды, будучи нерастворимы в жидком металле, могут из него удаляться. Сульфиды и нитриды элементов-раскислителей, оставшиеся в стали, оказывают влияние на распределение серы и азота в готовой стали, т. е. в известной мере определяют свойства последней.

Сера вызывает красноломкость стали вследствие возможности образования жидкой фазы при температурах горячей механической обработки. Если содержание серы в железе превышает 0,02% и если в стали не присутствуют другие элементы, то появление жидкой фазы неизбежно. Как следует из данных о растворимости серы в различных модификациях железа, железо, содержащее около 0,1% серы, при 1400° находится в твердом состоянии, но последующее охлаждение до 1365° связано не только с переходом δFe в γFe , но и с появлением жидкой фазы, причем доля образующейся жидкой фазы увеличивается по мере понижения температуры вплоть до затвердевания эвтектики при 988°. Жидкая фаза располагается в виде тончайшей пленки по границам зерен, ослабляет связь между ними, резко снижает механическую прочность, вызывает красноломкость.

Элементы-раскислители оказывают непосредственное влияние на содержание растворенного в жидком железе кислорода и тем самым на состояние реакции десульфурации



Очевидно, при достижении равновесия, чем ниже концентрация растворенного в жидком железе кислорода, тем выше должна быть концентрация анионов серы в шлаке, т. е. с повышением степени раскисления стали увеличивается значение коэффициента распределения серы между шлаком и металлом. Это положение общеизвестно, можно лишь указать, что $(\% S) : [\% S]$ при выплавке стали в мартеновских печах редко превышает 8, тогда как при выплавке стали в дуговых печах под белыми шлаками это значение достигает 50. Еще более высокие значения наблюдаются при выплавке стали под карбидными шлаками благодаря развитию реакции



т. е. когда обеспечены благоприятные условия протекания реакции вправо вследствие удаления из сферы реакции окиси углерода.

Довольно отчетливо связь между степенью раскисления железа и полнотой его очищения от серы была экспериментально установлена Фишером и Коненом [51], Фишером и Энгельбрехтом [52] при исследовании процесса десульфурации чугуна и железа в высокочастотной печи с тиглем, изготовленным из извести с добавкой 10% фтористого кальция. Им было установлено, что связь между остаточным содержанием серы в металле и содержанием в последнем углерода определяется уравнением

$$[\% C] \cdot [\% S] \approx 0,011,$$

причем это соотношение в пределах от 1420 до 1720° почти не зависит от температуры.

Принимая во внимание, что $[\% C] : [\% O] = 0,0025$, была установлена связь между содержанием серы и кислорода в металле, а именно

$$\frac{[\% S]}{[\% O]} \approx 4. \quad (88)$$

Уравнение (88) свидетельствует, что степень десульфурации находится в прямой зависимости от концентрации растворенного в металле кислорода.

Фишер и Конен установили, что если после достижения равновесия между серой и кислородом в металле в ванну вводят более сильный раскислитель, чем углерод, то и в этом случае наблюдается дальнейшее снижение содержания серы, т. е. сохраняется в силе соотношение, представленное уравнением (88).

Изменение содержания серы и кислорода в железе с низким содержанием углерода в процессе плавки в тигле из извести и фтористого кальция при 1600° графически представлено на

рис. 47. Здесь наблюдается прямая связь между степенью десульфурации и содержанием в металле кислорода. Вообще повышение содержания кислорода наблюдается в плавках, металл которых содержит ниже 0,01% кремния.

И при наличии в металле кремния можно было наблюдать ресульфурацию и повышение содержания кислорода. На рис. 48 (правый график) представлено изменение содержания серы и кислорода в железе, содержащем 0,23% C и 0,15% Si (плавка проведена в непрокатанном тигле). На рис. 48 (левый график) представлено изменение содержания серы и кислорода в металле с таким же содержанием углерода и кремния (плавка проведена в тигле, который прокатывали в продолжении двух часов при 1250° с целью удаления CO_2 и H_2O из футеровки). Как видно, в этом случае ресульфурации и повышение содержания в металле кислорода не имели места.

Необходимо отметить, что при сравнении результатов, представленных на рис. 47 и 48, становится очевидным влияние кремния на снижение содержания в металле кислорода и, в соответствии с этим, повышение степени десульфурации.

Элементы-раскислители принимают и непосредственное участие в процессе десульфурации путем образования нерастворимых в жидкой стали сульфидов. Можно отметить, что, как правило, чем большей раскислительной способностью обладает элемент, тем выше его сродство к сере. Следовательно, элемент-раскислитель, растворенный в жидком железе, взаимодействует как с кислородом, так и с серой. Механизм очищения жидкого металла от серы в этом случае идентичен с механизмом удаления из жидкого металла кислорода, так как, если сера или сульфид железа растворены в жидком железе, то при низкой концентрации элементов-раскислителей образующиеся сульфиды этих элементов, практически нерастворимы в жидком железе и должны из него удаляться.

Подобное влияние марганца на устранение красно-



Рис. 47. Изменение концентрации серы и кислорода в железе в процессе плавки в тигле из извести и фтористого кальция [51]

ломкости стали общеизвестно. Во многих работах отмечается, что марганец обеспечивает и более полное очищение жидкой стали от серы благодаря образованию сульфида марганца — соединения с высокой температурой плавления и нерастворимого в жидкой стали.

Однако нельзя согласиться с тем, что при обычных содержаниях марганца за счет присутствия последнего можно повысить степень десульфурации, так как доля серы, связанной

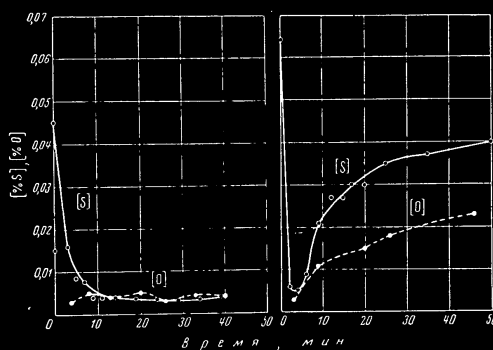


Рис. 48. Изменение содержания серы и кислорода в железе, содержащем 0,23% С и 0,15% Si [54]:

с — шлак — плавка, прокатанная при 1250°; о — шлак — плавка в инертном тигле.

с марганцем, при температурах сталеварения незначительна. Если бы десульфурация проходила за счет образования в стали сульфида марганца, то снижение содержания серы в стали сопровождалось бы снижением содержания в ней марганца. Результаты исследований опровергают это положение. Например, при изучении процесса плавки в 10-тонных дуговых печах было установлено, что если ферромарганец был введен в плавку в начале восстановительного периода, то по мере развития реакций, присущих этому периоду, снижается содержание серы в металле, но одновременно с этим повышается и содержание марганца благодаря восстановлению марганца в шлаке [53].

Марганец способствует десульфурации чугуна, особенно при выдержке жидкого чугуна в неотапливаемых миксерах и

при переплавке чугуна, так как чем ниже температура металла, тем более благоприятны условия для образования сульфида марганца.

Этим и можно объяснить влияние марганца на устранение красноломкости стали. Уменьшение растворимости сульфида железа при понижении температуры, появление этого соединения на границах зерен и высокая поверхностная активность марганца способствуют образованию сульфида марганца при нагреве стали перед ее горячей механической обработкой.

Известно, что часто проба стали, охлажденная до температурыковки в стакачике, не может быть прокована без появления трещин. Если же проба той же стали была охлаждена до низкой температуры, затем снова была нагрета до температурыковки, то в этом случае сталь может быть прокована без появления трещин. Объясняется это тем, что в результате охлаждения и повторного нагрева сульфид железа переходит в сульфид марганца.

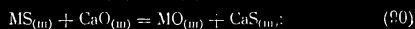
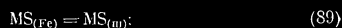
Таким образом, если марганец и не повышает степени полноты очищения жидкой стали от серы, то он снижает вредное влияние серы на качество стали — устраняет красноломкость благодаря образованию сульфида марганца в области умеренных температур.

Такие элементы-раскислители, как углерод, кремний (рис. 27), повышают активность серы, растворенной в жидкой стали, и тем самым благоприятно влияют на более полное очищение жидкой стали от серы.

Что касается влияния марганца на процесс десульфурации, то необходимо отметить, что на основе имеющихся данных нельзя отрицать возможность повышения степени десульфурации за счет наличия марганца в жидкой стали. Марганец может повысить степень десульфурации и не за счет образования в ванне жидкой стали сульфида марганца.

Вообще наши сведения об этом элементе, без которого невозможно современное сталеварение, еще совершенно недостаточны. Марганец — слабый раскислитель, но без него невозможно надлежащим образом раскислить сталь. Сульфид марганца при температурах сталеварения не образуется, но степень десульфурации за счет наличия марганца может быть понижена; вредное влияние серы под влиянием марганца снижается. Обезудая влияние марганца, следует иметь в виду высокую поверхностную активность этого элемента и то, что процесс десульфурации может иметь место не в объеме ванны жидкой стали, а на поверхности раздела жидкой стали с футеровкой, со шлаком. Если это так, то марганец окажет благоприятное влияние на ускорение процесса десульфурации и повышение степени очищения жидкой стали от серы.

Разностороннее влияние элементов-раскислителей на процесс десульфурации можно представить результатами исследования Гольдмана, Держа и Филбрука [54], которые определили влияние различных элементов, растворенных в железе, на константу скорости перехода серы из жидкого металла в шлак. Упомянутые авторы механизм удаления серы из металла в шлак представляют в следующем виде:

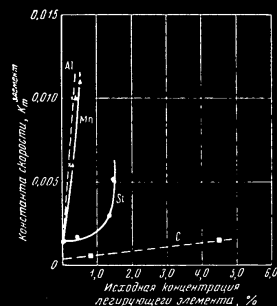


в этих уравнениях $R = C, Si, Al, Mn$ (?) и $M = Fe, Mn, Si$ (?).

Графически влияние C, Si, Mn и Al на константу скорости перехода серы из металла в шлак представлено на рис. 49.

Можно опираться на выводы Гольдмана, Держа и Филбрука, которые они сделали на основе полученных ими экспериментальных данных, но влияние перечисленных элементов — алюминия, марганца, кремния и углерода на скорость процесса десульфурации несомненно, и это должно учитывать в практике сталеплавнения.

Рис. 49. Влияние элементов-раскислителей на скорость десульфурации [54].



Видоизмененная десульфурация чугуна предпочтительнее очищения жидкого металла от серы в сталеплавильных печах. Десульфурацию при выплавке трансформаторной стали более целесообразно проводить не до, а после введения кремния в ванну жидкого металла.

Такие элементы-раскислители, как титан, пироксид, кальций, обладают более высоким сродством к сере, чем марганец; эти элементы образуют сульфиды, устойчивые при температурах сталеплавнения и нерастворимые в жидкой стали. Наличие подобных элементов может, во-первых, повысить

степень полноты десульфурации и, во-вторых, снизить вредное влияние серы на качество стали.

Графс и Хилли [55] обстоятельно рассмотрели вопрос об образовании окисьюсульфидных включений в случае использования для раскисления стали марганца, кремния и алюминия. Результаты этого исследования следует иметь в виду при установлении оптимальных методов выплавки стали, особенно в печах с кислой футеровкой.

Давно известно и отрицательное и положительное влияние алюминия на ударную вязкость стали, выплавленной в дуговых печах с кислой футеровкой. Если эта сталь не была раскислена алюминием, то она в литом состоянии обладает достаточно удовлетворительной ударной вязкостью, но вследствие неполного раскисления стали отливки из нее характеризуются повышенной пористостью и во многих случаях наличием крупных газовых пузырей. Применение для раскисления небольших количеств алюминия (около 200 г на 1 т) обеспечивает получение плотных отливок, но вызывает резкое падение ударной вязкости стали. Это и явилось основанием для утверждения, что алюминий оказывает вредное влияние на механические свойства стальных отливок.

В результате выполненных исследований установлено, что форма и распределение сульфидных включений зависят от раскисления стали алюминием.

В стали, полученной без раскисления алюминием, крупные глобулы окисьюсульфидов (включения I типа — по номенклатуре американских металлургов) беспорядочно размещаются во всем объеме металла; в стали, раскисленной небольшим количеством алюминия, сульфид железа и твердые растворы сульфидов железа и марганца (включения II типа) в виде тонкой пленки располагаются по границам зерен. Разобинение отдельных зерен пленками сульфидов и является основной причиной повышения склонности стали к образованию горячих трещин и понижению ударной вязкости стали. Алюминий, снизив концентрацию растворенного в жидкой стали кислорода, устраняет возможность образования легкоплавких окисьюсульфидов и вызвал неблагоприятное для качества стали расположение сульфидов.

Восстановление ударной вязкости литой стали может быть обеспечено увеличением количества вводимого в жидкую сталь алюминия. В этом случае одна часть алюминия взаимодействует с кислородом, другая — с серой, образуя нерастворимый в стали сульфид алюминия Al_2S_3 , который в виде твердых частиц взвешен в жидкой стали.

Какая-то доля этих частиц поднимается на поверхность жидкой стали; оставшиеся частицы сульфида алюминия нерастворимы

померно располагаются во всем объеме стали. Таким путем снижается вредное влияние серы на качество стали.

Следовательно, можно при выплавке стали в печах с кислой футеровкой получить хорошо раскисленную алюминием сталь, но количество этого элемента, вводимого в сталь, должно определять с учетом его взаимодействия не только с растворенным в стали кислородом, но и с серой.

При изучении влияния элементов-раскислителей на снижение вредного действия серы на свойства стали углеродистая сталь была выплавлена в 40-килограммовой высокочастотной печи с кислой футеровкой [56]. Сталь предварительно раскисляли силикомарганцем, ферромарганцем и ферросилицием; для окончательного раскисления использовали в одних плавках алюминий, а в других — КМК (58,36% Si; 14,06% Mn и 20,65% Ca).

Влияние количества алюминия, введенного в жидкую сталь для ее окончательного раскисления, на ударную вязкость стали и на содержание в ней неметаллических включений характеризуется данными, приведенным в табл. 17.

Таблица 17

Влияние раскисления алюминием на ударную вязкость и содержание неметаллических включений в стали

№ плавки	Присадочно-алюминия, %	Химический состав стали, %					Ударная вязкость, кДж/см ²	Содержание неметаллических включений, %
		C	Mn	Si	P	S		
342	—	0,36	0,92	0,40	0,041	0,044	5,70	0,143
343	0,02	0,34	0,93	0,40	0,050	0,043	3,16	0,148
344	0,04	0,34	0,88	0,39	0,052	0,044	3,66	0,132
345	0,06	0,34	0,91	0,39	0,041	0,042	4,24	0,118
346	0,08	0,39	0,90	0,40	0,052	0,044	4,07	0,121
347	0,12	0,34	0,89	0,40	0,051	0,047	4,34	0,135

Эти данные подтверждают, что присадка небольших количеств алюминия хотя и обеспечивает получение хорошо раскисленной стали, но снижает ударную вязкость стали. Почти полное восстановление ударной вязкости (до значения, присущего стали, не раскисленной алюминием) возможно за счет значительного повышения количества вводимого в жидкую сталь алюминия.

Изменение ударной вязкости стали, как будет показано ниже, зависит от характера неметаллических включений и их расположения в готовой стали.



Рис. 50. Включения в раскисленной стали [56]:

а — оксисульфидные включения в стали, раскисленной силикомарганцем (x 300); б — включения в стали, раскисленной силикомарганцем с добавкой 0,02% Al (x 400); в — сульфидные включения, расположенные по границам зерен; травленный шлиф (x 400); г — сульфидные включения в стали, раскисленной силикомарганцем с присадкой 0,08% Al; (x 400); д — сульфидные включения в стали, раскисленной силикомарганцем с присадкой 0,08% Al, расположенные внутри зерен; травленный шлиф (x 400).

Включения, которые обнаружены в стали, раскисленной только силикомарганцем (пл. № 342), как показано на рис. 50, а, представлены глобулами оксисульфидов размером от 2 до 25 микрон. Частицы включений распределились в объеме металла. Эти легкоплавкие оксисульфиды не оказали вредного влияния на пластичность стали. Минимальной ударной вязкостью характеризуется сталь плавки № 352, раскисленная присадкой 0,02 % алюминия. Распределение оксисульфидных включений в этой стали представлено на рис. 50, б. Включения образуют почти сплошную пленку по границам зерен; подобное расположение, естественно, является причиной заметного снижения ударной вязкости стали; на протравленном шлифе (рис. 50, в) также выявлено пограничное расположение оксисульфидных включений. Распределение и форма включений в стали, раскисленной присадкой 0,08 % алюминия, представлены на рис. 50, г и д. Здесь показано, что включения гетерогенны: светлые участки фиксируют раствор сульфидов железа и марганца, темные — сульфидов алюминия. Частицы включений расположены не по границам, а внутри зерен.

Следовательно, за счет изменения количества алюминия, вводимого в жидкую сталь для ее окончательного раскисления, изменяется распределение частиц включений в стали и это оказывает влияние на ударную вязкость.

Распределение включений в стали в свою очередь обусловлено составом образующихся частиц оксидов и сульфидов, а состав связан с температурой их плавления. Частицы с высокой температурой плавления, будучи в твердом состоянии в жидкой стали и являясь дополнительными «центрами» кристаллизации, располагаются в отличие от включений с низкой температурой плавления не по границам, а внутри зерен.

Химический состав включений, выделенных при анодном растворении стали, приведен в табл. 18.

Таблица 18

Химический состав неметаллических включений и содержание их в стали

№ плавки	Содержание, %								Содержание включений, определенное методом вакуум-анализа, %
	FeO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeS	MnS	Al ₂ S ₃	Σ	
342	0,0028	0,0025	0,0095	0,0048	0,0852	0,0435	—	0,143	0,0097
343	0,0015	0,0015	0,0035	0,0125	0,0825	0,0462	—	0,148	0,0088
344	0,0010	0,0008	0,0027	0,0124	0,0495	0,0598	0,0062	0,132	—
345	0,0011	0,0012	0,0026	0,0136	0,0358	0,0435	0,0203	0,118	0,0075
346	0,0006	0,0006	0,0012	0,0121	0,0330	0,0544	0,0187	0,121	—
347	0,0005	0,0003	0,0015	0,0218	0,0330	0,0544	0,0234	0,135	0,0094

Как видно, по мере увеличения вводимого в жидкую сталь алюминия в окисных включениях повышается содержание окиси алюминия при одновременном снижении доли окислов железа, марганца и кремния. Увеличение количества вводимого алюминия вызывает и изменение сульфидных включений: повышается доля серы, связанной с алюминием, и уменьшается доля сульфидов железа и марганца. Более отчетливо влияние количества введенного в жидкую сталь алюминия на распределение серы между железом, марганцем и алюминием характеризуется данными, приведенными в табл. 19.

Таблица 19

Распределение серы между железом, марганцем и алюминием

№ плавки	Доля серы (в % от ее общего содержания в стали), связанная с		
	железом	марганцем	алюминием
342	63,2	36,8	—
343	60,4	39,6	—
344	41,0	50,0	9,0
345	31,0	38,1	30,9
346	27,3	45,4	27,3
347	25,5	42,6	31,9

Изложенное свидетельствует, что алюминий действовал не только как раскислитель, но и как элемент, взаимодействующий с серой. В результате этого взаимодействия в жидкой стали появился сульфид алюминия, который оказал влияние на распределение серы в готовой стали и, в конечном счете, на механические свойства последней.

Был исследован процесс образования сульфидов при применении для конечного раскисления элементов, обладающих большим сродством к сере, чем алюминий. Изучено влияние применения КМК [56]. Зависимость ударной вязкости стали и содержание в стали неметаллических включений от количества введенного в жидкую сталь КМК приведены в табл. 20.

Как видно, за счет увеличения количества введенного КМК восстанавливается ударная вязкость стали. Хотя содержание неметаллических включений в стали, раскисленной КМК, ниже, чем в стали, раскисленной алюминием, однако в пределах группы стали, раскисленной КМК, ударная вязкость не зависит от абсолютного значения содержания неметаллических включений.

Таблица 20

Химический состав и ударная вязкость стали, раскисленной КМК

Плав- ки	Внесено КМК для раскисле- ния, %	Содержание, %					Ударная вязкость, кгм/см ²	Содержание неметалличе- ских включе- ний в стали (метод элек- тросплава), %
		C	Mn	Si	P	S		
498	—	0,34	0,70	0,33	0,052	0,048	5,40	0,103
495	0,10	0,35	0,84	0,40	0,051	0,051	4,32	0,198
496	0,20	0,40	0,93	0,39	0,050	0,050	3,90	0,088
497	0,30	0,39	0,77	0,33	0,050	0,049	4,55	0,085
500	0,60	0,34	0,96	0,42	0,051	0,051	4,03	0,090
499	0,75	0,34	0,85	0,45	0,051	0,051	5,45	0,093

Следует отметить, что содержание кислорода в жидкой стали перед раскислением ее КМК было практически одинаково с содержанием кислорода перед раскислением стали алюминием, но содержание окисных включений в стали, раскисленной КМК, оказывалось, как правило, в два раза ниже, чем в стали, раскисленной алюминием. Применение комплексного раскислителя обеспечило не только благоприятное нераспределение серы между отдельными элементами, но и способствовало уменьшению содержания окисных неметаллических включений в стали.

Состав неметаллических включений, выделенных при анодном растворении стали, приведен в табл. 21.

Таблица 21

Химический состав включений, выделенных при анодном растворении стали, раскисленной КМК

Плавки	Содержание, %								Содержание включений в стали, %
	FeO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeS	MnS	CaS	
498	0,0028	0,0031	0,0094	0,0018	0,0003	0,0488	0,0364	—	0,103
495	0,0016	0,0012	0,0022	0,0027	0,0021	0,1535	0,1348	—	0,198
496	0,0013	0,0010	0,0014	0,0023	0,0018	0,1331	0,1380	0,0191	0,188
497	0,0009	0,0007	0,0012	0,0017	0,0019	0,0283	0,1364	0,1144	0,085
500	0,0008	—	0,0013	0,0025	0,0022	0,1340	0,1310	0,0181	0,090
499	0,0009	—	0,0018	0,0024	0,0044	0,0230	0,1332	0,0270	0,093

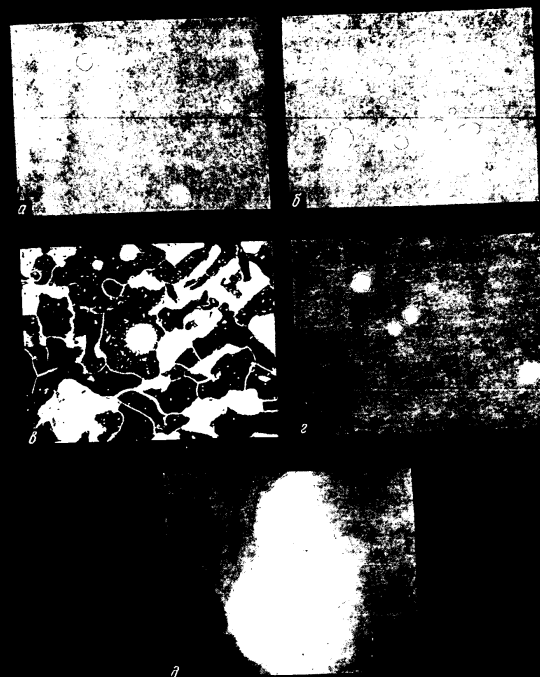


Рис. 51. Включения в стали [56], раскисленной КМК в количестве:
а — 0,01%; б — 0,3%; в — 0,3%; г — 0,3%, шпиф протравы 4% раствором азотной кислоты (× 300); д — 0,60% (× 300); е — 0,75% (× 2000); сложный сульфид (Fe, Mn, Ca)S

По мере увеличения количества вводимого КМК в окисных включениях повышается содержание окиси кальция за счет значительного снижения окислов железа и марганца; повышение доли сульфида кальция сопровождается заметным снижением доли сульфида железа.

Как показано на рис. 51, *a, б, в, г, д*, сульфиды овальной формы распределились неравномерно в объеме стали: они расположились не по границам, а внутри зерен. Частицы включений гетерогенны.

Образование сульфида титана в сплавах железа, титана и серы; железа, титана, углерода и серы было изучено Финшелем, Роэ и Эллисом [57]. В сплавах железа, титана и серы, отлитых в песчаные формы, было обнаружено, что при изменении отношения $Ti : S$ с 0,77 до 2,86, доля серы, связанной с титаном, поднялась от 5,2 до 62,0 %.

В сплавах железа, титана, углерода и серы, несмотря на наличие углерода, обладающего высоким сродством к титану, более половины общего содержания серы связано с титаном при условии, что отношение $Ti : S$ колебалось в пределах от 0,58 до 2,59.

Данные Финшеля, Роэ и Эллиса показывают лишь тенденцию к усилению образования сульфидов титана по мере повышения содержания титана в сплавах. Эти данные вряд ли можно распространить на практику стадеварения, так как в реальных условиях редко приходится наблюдать жидкий металл со столь высоким содержанием серы, как в сплавах, исследованных Финшелем, Роэ и Эллисом, — 0,1 до 0,5 % серы.

Влияние титана и циркония на устранение красноломкости раскисленной стали изучено Аустинем [58]. Сталь, содержащая 0,18—0,23 % C, 0,18—0,23 % Si, 0,025 % P и 0,03—0,06 % S, была выплавлена в высокочастотной печи емкостью 30 кг с кислой футеровкой. Склонность стали к красноломкости была установлена путем определения ударной вязкости при 870—1300°. Установлено, что для устранения красноломкости изученной стали, содержащей только марганец, отношение $Mn : S$ должно быть не ниже 7,5.

Если сталь, кроме марганца, содержит цирконий или титан, то красноломкость может быть устранена, если $(Mn + Zr) : S = 5,5$ или $(Mn + Ti) : S = 6,1$. Цирконий более эффективен, чем титан, в отношении устранения красноломкости стали.

Введение элементов-раскислителей во многих случаях является единственным средством для снижения содержания азота в жидкой стали в восстановительный период плавки путем образования и удаления из стали нерастворимых в ней нитридов этих элементов. Образование подобных нитридов возможно и в твердой стали в процессе ее нагрева при горячей

механической или термической обработке. Таким образом обеспечивается получение стали с более низким содержанием азота или устраняется вредное влияние азота на свойства стали.

Если восприимчивость стали к термической обработке, определяется размером зерна, то последний обусловлен не только наличием в стали соответствующих окислов, но и нитридов.

Как было установлено Солтером и Бити, [59] нитрид алюминия играет значительную роль в отношении снижения склонности к старению в процессе холодной деформации мягкой стали (0,03—0,06 % C). Толщину горячекатанной ленты снижали с 2,5 мм путем холодной прокатки на 70—40 %, затем подвергали отжигу, медленно нагревая до 680—730°.

Было установлено, что в процессе горячей механической обработки образование нитрида алюминия не получает развития и азот целиком остается в растворе. В результате холодной прокатки, наоборот, только 10 % общего содержания азота остается в растворе, а подавляющая часть этого элемента соединяется с алюминием, образуя нитрид алюминия AlN . Скорость охлаждения также оказывает существенное влияние на образования нитрида алюминия: только при относительно медленном охлаждении обеспечено время, потребное для образования нитрида алюминия, т. е. для перехода азота из раствора.

Битгли [60] установил, что в горячекатанной раскисленной алюминием стали реакция образования нитрида алюминия получает заметное развитие около 500—600°; в области же высоких температур (1100—1300°) процесс образования нитрида алюминия практически прекращается. Это подтверждает, что при горячей обработке стали нитрид алюминия не образуется так же как и при быстром охлаждении стали, нагретой выше 1000°.

Наличие нитрида алюминия в стали, исследованной Солтером и Бити, обусловило и размер зерна после нагрева до 930—1150°. Мелкое зерно было обнаружено в стали, содержащей от 0,0024 до 0,0048 % азота в виде нитрида алюминия; смешанное зерно — в стали, содержащей от 0,0012 до 0,0027 % азота в виде нитрида алюминия; крупное — в стали, содержащей от 0,0002 до 0,0007 % азота в виде нитрида алюминия.

Очевидно, чем быстрее идет процесс образования нитрида того или иного элемента-раскислителя, тем более эффективно влияние этого элемента на устранение старения стали. Алюминий более резко влияет на снижение склонности стали к старению, чем кремний, так как образование нитрида кремния протекает медленнее, чем образование нитрида алюминия.

Покалуй, этим можно объяснить влияние ванадия на устранение старения в процессе холодной деформации кипящей стали. Ванадий, являясь относительно слабым раскислителем, не подавляет кипения стали в изложницах, но ванадий является элементом с более высоким сродством к азоту, чем алюминий, т. е. наличие в кипящей стали ванадия обеспечивает образование его нитрида — снижение концентрации азота, растворенного в феррите.

Наличие нитридов элементов-раскислителей, соединений, устойчивых при температурах плавления, нерастворимых в жидкой стали, находящихся в ней в виде мельчайших взвешенных частиц, оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации и строение стальных слитков и, в конечном счете, на свойства готовой стали.

Здесь приведены далеко не полные данные о взаимодействии элементов-раскислителей с серой и азотом лишь для того, чтобы показать, насколько сложным является процесс раскисления стали. Нельзя не учитывать, что надлежащим образом выбранные раскислители и режим раскисления могут устранить вредное влияние на свойства стали не только кислорода, но и серы и азота.

Можно отметить, что еще мало выполнено исследований, посвященных выявлению истинного влияния раскисления стали на ее свойства.

Заключение

Степень раскисления стали и наличие в ней элементов-раскислителей оказывает существенное влияние на десульфурацию стали.

По мере снижения концентрации растворенного в стали кислорода повышается степень полноты очищения стали от серы.

Многие элементы-раскислители образуют устойчивые при температурах плавления сульфиды, которые, будучи нерастворимы в жидкой стали, могут удаляться из нее и тем самым способствовать более успешной десульфурации. Образование тугоплавких сульфидов элементов-раскислителей, расположенных внутри зерен или по их границам, но не в виде сплошной пленки, обеспечивает снижение вредного влияния серы на качество стали: снижается склонность к красноломкости и к образованию горячих трещин.

Большинство элементов-раскислителей обладает высоким сродством к азоту.

Нитриды элементов-раскислителей во многих случаях определяют размер зерна, устраняют склонность стали к старению.

Глава VII

РАСКИСЛЕНИЕ СТАЛИ В ВАКУУМЕ

Многое сделано в области теоретических основ и улучшения практики процесса раскисления стали. И все же нельзя еще гарантировать получения стали, совершенно чистой от неметаллических включений — продуктов реакций раскисления, если не будут внесены существенные изменения в процесс ее производства.

Новые задачи, возникшие в связи с быстрым развитием современного сверхскоростного транспорта, строительством установок для расщепления атомного ядра, применением полупроводников и др., не могут быть успешно решены без использования чистых металлов и их сплавов. Новые отрасли современной техники требуют применения металлов с ничтожно малым содержанием примесей, так как только в этом случае могут быть получены изделия с принципиально новыми свойствами и только наличие подобных изделий обеспечивает возможность создания новой аппаратуры, осуществления новых процессов. Любая примесь, растворенная в металле, как бы низка ни была ее концентрация, вызывает смещение в расположении электронов и тем самым оказывает влияние на электрические, магнитные свойства металла. Пекажение кристаллической решетки вследствие наличия примесей сказывается и на прочностных свойствах металла.

Не меньшее влияние оказывают примеси, и не находящиеся в растворе, особенно когда частицы этих примесей расположены по границам зерен, нарушая таким образом сплошность металлического строения. Так, наличие 0,004% серы в железе с мелким размером зерна ($\lambda \approx 8$) может привести к образованию пленки сульфида железа на всем протяжении границы между зернами.

Примеси, расположенные по границам зерен, вызывают здесь энергетические изменения и в соответствии с этим, как

уже было отмечено, оказывают существенное влияние на кинетику роста зерна и превращения, а следовательно, на результаты термической обработки и свойства металлов или сплавов.

Выпадение из раствора в железе кислорода, азота и углерода, обусловленное выдержкой при повышенных температурах, вызывает изменение механических свойств железа — его старение. Азот и углерод при этом оказывают более сильное влияние, чем кислород.

Значения растворимости и коэффициента диффузии элемента в железе связаны со старением последнего.

Так, было установлено [61], что железо быстро стареет даже при комнатной температуре (деформационное старение), если содержание азота в нем превышает 0,001%; подобное влияние углерода на старение наблюдалось при 100°.

Если время, потребное для старения, обусловлено значением произведения коэффициента диффузии элемента в железе (D) на предел растворимости (q), то различие влияния углерода и азота обусловлено следующим.

Связь между коэффициентом диффузии азота в железе и энергией активации определяется уравнением

$$D_N = 0,007e^{-18600/RT} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}. \quad (92)$$

Предел растворимости азота в железе может быть определен из уравнения

$$q_N = 2,33e^{-3330/RT} \% \text{ вес.} \quad (93)$$

Отсюда значение произведения $D_N q_N$ при 50° равно

$$D_N q_N = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}.$$

Подобное значение для $D_C q_C$ достигается лишь при 120°.

Использование вакуума позволяет положительно решить задачу организации производства многих металлов и сплавов с высокой степенью их чистоты от таких примесей, как углерод, кислород, азот и водород. Только при наличии вакуума можно полностью реализовать преимущества углерода и водорода как раскислителей перед другими элементами.

Взаимодействие углерода и водорода с кислородом, растворенным в жидком металле, приводит к образованию газообразных продуктов реакции — окиси углерода, угольного ангидрида, водяного пара. Следовательно, в этих случаях раскисление не сопровождается образованием окислов, которые хотя и нерастворимы в металле, но в виде жидких или твердых ча-

стиц могут находиться в жидком металле, так как скорость удаления их мала.

Создание вакуума при раскислении углеродом или водородом обеспечивает низкое давление газообразных продуктов реакции и тем самым позволяет получать металлы с весьма низким содержанием в нем растворенного кислорода и элементов-раскислителей, т. е. углерода и водорода.

Выделение из жидкого металла газообразных продуктов реакции окисления углерода и водорода, как известно, сопровождается очищением металла от азота.

В качестве иллюстрации можно привести данные о влиянии снижения давления окиси углерода на повышение раскислительной способности углерода благодаря тому, что продукт реакции — окись углерода — непрерывно удаляется из системы в вакуумных печах.

Константа равновесия реакции окисления углерода, растворенного в жидком железе,

$$K = \frac{P_{CO}}{[\% C][\% O]}$$

при давлении окиси углерода, равном 1 атм и 1600°, равна 0,0020—0,0025. При снижении давления окиси углерода значение K остается без изменения лишь при условии уменьшения значения произведения $[\% C][\% O]$. На рис. 52 представлена зависимость между равновесными концентрациями углерода и кислорода, растворенными в жидком железе, при 1600° и различных давлениях окиси углерода. Другими словами, здесь представлена раскислительная способность углерода при давлении окиси углерода, равном 1,0 и 0,1 атм; 10 и 1 мм Нг. Для сравнения здесь же приведена раскислительная способность марганца, кремния и алюминия при той же температуре. Как видно, за счет снижения давления можно углерод сделать

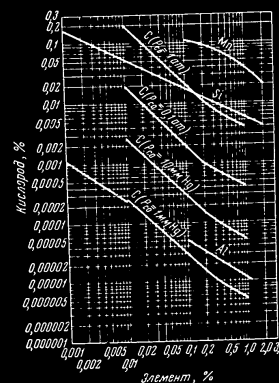


Рис. 52. Зависимость между равновесными концентрациями углерода и кислорода, растворенными в жидком железе при 1600°, и различных давлениях окиси углерода.

более энергичным раскислителем, чем кремний или алюминий. Но преимущество раскисления углеродом заключается и в том, что железо свободно от окиси углерода, тогда как не во всех случаях так легко можно очистить металл от кремнезема или глинозема, образующихся при раскислении.

При выплавке трансформаторной стали в вакуумных индукционных печах емкостью 20 и 150 кг было установлено [62], что значения произведения $[\%C] \cdot [\%O]$ колеблются в пределах от 0,00002 до 0,00007.

Плавки в печи емкостью 150 кг были проведены при остаточном давлении около 1 мм Hg. Подобное снижение давления, как видно, привело к повышению раскислительной способности углерода почти в сто раз.

Особо следует отметить, что значение произведения $[\%C] \cdot [\%O]$ изменяется в довольно узких пределах. Это указывает на то, что в этих условиях углерод является более энергичным раскислителем,

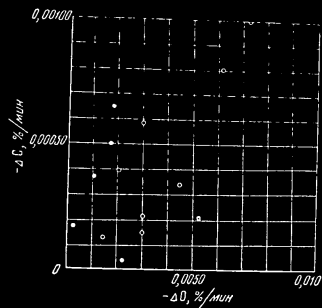


Рис. 53. Зависимость между скоростью обезуглероживания и раскислением стали. [62]: в кружки — печь, 20 кг; точки — печь, 150 кг

чем кремний, так как выплавляемая трансформаторная сталь содержала свыше 5% кремния.

Степень плотности и скорость раскисления жидкого металла, как показано на рис. 53, находятся в прямой зависимости от скорости обезуглероживания. Более того, скорость удаления из металла кислорода в несколько раз выше скорости обезуглероживания. Это несоответствие между количествами удаленных из металла углерода и кислорода можно объяснить тем, что часть кислорода удаляется в виде соединений с серой и кремнием. Действительно, как показано на рис. 54, при выдержке жидкого металла в вакууме при отсутствии шлакового покрова снижается содержание не только углерода и кислорода, но и серы.

Хотя исследования, связанные с применением вакуума в металлургии, и единичное использование вакуумных печей начаты более четверти века назад, но только в последние годы

наблюдается быстрый рост выплавки металлов и сплавов в промышленных вакуумных печах.

Если еще десять лет назад промышленные вакуумные установки были редкостью на металлургических заводах, а производство металлов и сплавов с применением вакуума считалось килограммами, то теперь, мы недалеко от того времени,

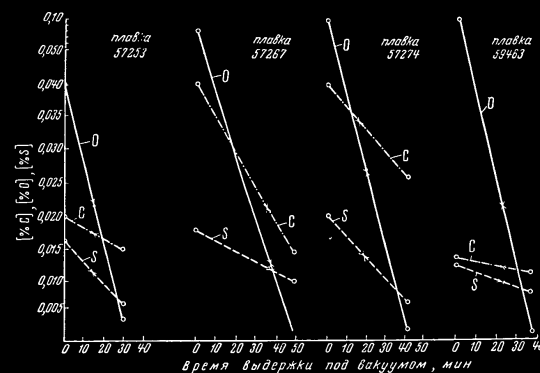


Рис. 54. Изменение содержания C, O, S при выдержке металла под вакуумом [62].

когда вакуумные установки будут использоваться при производстве сотен тысяч тонн металлов и сплавов.

Ниже изложены результаты лишь некоторых исследований, относящихся к установлению методов получения металлов и сплавов в вакууме и определению влияния вакуума на свойства сталей и сплавов.

Значительное количество исследований посвящено установлению методов получения чистого железа и изучению свойств последнего.

На основе применения в качестве исходного материала отожженных в водороде чешуек железа, полученных при электролизе из раствора двуххлорного железа, и затем их плавления в вакууме или спекания в атмосфере водорода получено железо, содержащее примеси: 0,00001% Al, 0,00005% Be, 0,000001% Ca, 0,000221% Co, 0,000341% Cu, 0,000011% Mg, 0,00001% Mn, 0,00003% Ni, 0,000005% Pb, 0,000037% Si, 0,000005% Sn,

0,00004 % Ti. Общее содержание примесей в этом железе ниже 0,000311 % [63].

Двухступенчатый метод получения чистого железа разработан в «National Physical Laboratory» [64]. Здесь шведское железо подвергают переплаву сначала в окислительной атмосфере, затем в вакууме. Переплав ведут в корундовых тиглях с магнетитовой засыпкой, нагрев токами высокой частоты.

Окислительную плавку ведут с целью очищения железа от углерода и кремния, снижая при этом содержание углерода до 0,002 %.

В результате расплавления окисленного железа в атмосфере водорода и последующей выдержки жидкого железа в вакууме металл очищается от кислорода.

Полученное таким образом железо содержит примеси (средние значения): 0,002—0,004 % C, 0,002—0,0003 % Si, 0,004 % Mn, 0,004—0,006 % S, 0,001 % P_{max}, 0,001—0,002 % Cu, 0,001 % Al, 0,05—0,07 % Ni, 0,001 % Cr, 0,001—0,002 % O, 0,001—0,002 % N, 0,000005 % H.

В вакуумной печи емкостью 2 кг в корундовых тиглях и в тиглях из окиси магния при разрежении до 10^{-4} мм Hg в результате переплава карбонильного железа получено железо со следующим содержанием примесей (табл. 22).

Таблица 22

Зависимость содержания примесей в железе от материала тигля

Тигель	Примеси, 10^{-4}						
	C	Si	Al	Cu	Mg	Ni	O
Корундовый	Следы	0,002	0,027	0,002	0,0007	0,006	Следы
Из окиси магния	"	0,002	0,001	0,0005	0,0006	0,003	"

Степень чистоты железа, как видно, зависит от материала тигля, в котором осуществлен переплав карбонильного железа: более чистое железо получено в тиглях из окиси магния [61]. Насколько даже незначительное изменение содержания примесей оказывает влияние на электротехнические свойства железа, можно судить по результатам определения изменения электросопротивления железа. Отношение электросопротивления при 18°C (291°K) к электросопротивлению при -253°C (20°K), т. е. $R_{291} : R_{20}$ для более чистого железа выплавленного в тигле из окиси магния составляет 140, а для выплавленного в корундовом тигле — 31.

Для практики выплавки легированных сталей имеют значение результаты, полученные при изучении влияния переплава

на в вакууме на свойства высокохромистой феррита (железо, содержащее 25 % Cr) [65]. В этом исследовании 300—500 г высокохромистой стали, выплавленной в заводских печах, переплавляли в вакууме в тиглях из окиси бериллия, глинозема и окиси магния.

При переплаве содержание углерода в стали снижали до 0,002—0,003 %, причем в магнетитовых тиглях этой степени обезуглероживания достигали при давлении 1 мм Hg; более медленно по обезуглероживанию в тиглях из глинозема даже при давлении 0,001 мм Hg.

При переплаве в тиглях из окиси бериллия и глинозема снижение содержания углерода сопровождалось также очищением стали от кислорода, т. е. в результате удаления окиси углерода, образовавшейся при взаимодействии углерода с кислородом, сталь очищалась от упомянутых элементов.

При переплаве в тиглях из окиси магния обезуглероживание не сопровождалось очищением стали от кислорода; в этих тиглях нельзя было получить сталь, содержащую ниже 0,01 % кислорода. Очевидно, и при переплаве в тиглях из окиси магния углерод удаляется в виде окиси углерода, но последний образуется не за счет взаимодействия углерода с растворенным в стали кислородом, а с окисью магния тигля. Концентрация поверхности активного углерода и месте контакта жидкой стали со стенками тигля высокая, здесь получает развитие реакция между углеродом и окисью магния, причем продукты реакции — окись углерода и магний удаляются из зоны реакции. Новые порции углерода диффундируют на поверхность металла и здесь вступают во взаимодействие с окисью магния. Таким образом, стенки тигля из окиси магния являются «насосом», откачивающим углерод из стали. Магний, восстановленный из окиси магния, улетучивается вследствие того, что улетучивается его пара при температурах сталеварения высокой, практически он нерастворим в стали. Следовательно, магний не вступает во взаимодействие с кислородом, растворенным в стали, не раскисляет ее и поэтому обезуглероживание в тиглях из окиси магния не сопровождается очищением стали от кислорода.

В тиглях из окиси бериллия и глинозема также возможны взаимодействие углерода стали с этими окислами, образование при этом окиси углерода и ее удаление, но восстановленные азотистый и бериллий, растворяясь в стали, раскисняют ее, и, таким образом, обезуглероживание в этих условиях сопровождается снижением содержания кислорода в стали.

В результате переплава высокохромистой стали в вакууме в тиглях из окиси бериллия и глинозема была значительно улучшена ударная вязкость стали.

Взагодари очищение при переплаве в вакууме от углерода, кислорода и азота стали после выливания с 1200° обеспечивается устойчивой против окислительной коррозии. Переплав в вакууме позволяет предотвратить образование газовых пузырей при переплаве температурным режимом: стали, выливаемая в обычной печи, окисляется после 1—3 тепловых, переплавляемая в вакууме — после 8—14 тепловых.

Необходимость получения шарикоподшипниковой стали с минимальным содержанием окисных неметаллических включений побуждает применять метод вакуум-плавки при производстве этой стали [47]. Было неоднократно выявлено наличие подкислений в шарикоподшипниковой стали и неметаллических включений в 100-миллиграммовой дуговой печи с основной футеровкой, а затем была переплавлена в вакуумную печь, в которой и была выдержана в течение около получаса. Изменения содержания в стали кислорода и неметаллических включений приведены в табл. 23.

Таблица 23
Изменения содержания кислорода и неметаллических включений в шарикоподшипниковой стали

Показатели	До плавки		
	1	2	3
Давление в печи, мм Hg	20	17	15
Предельно допустимая выдержка в вакууме, мин	32	32	25
Содержание кислорода до переплава, %	0,0036	0,0028	0,0025
Содержание кислорода после переплава, %	0,0025	0,0010	0,0007
Содержание неметаллических включений до переплава, %	0,0172	0,0125	0,0103
Содержание неметаллических включений после переплава, %	0,0035	0,0140	0,0115
Снижение содержания в стали углерода при переплаве в вакууме, %	0,11	0,09	0,06

Как видно, непродолжительная выдержка стали при оптимальном вакууме разрыхления обеспечивает снижение содержания кислорода в шарикоподшипниковой стали в три-четыре раза и несколько уменьшение содержания неметаллических включений.

Аналогичное исследование было выполнено при переплаве шарикоподшипниковой стали и ее выдержке в более глубоком

вакууме [36]. Сталь, выливаемая в маршевой печи с кислой футеровкой и в дуговой — с основной была переплавлена в индукционной печи в течение из электротехнической магнезитовой выдержки в вакууме и вылилась под давлением 2·10⁻⁴ мм Hg.

Изменения содержания основных элементов в стали в результате ее переплава в вакууме характеризуется данными табл. 24.

Таблица 24
Изменения состава шарикоподшипниковой стали в результате ее переплава в вакууме

Тип печи	Содержание, %				Восстановление, %
	C	Mn	P	S	
Маршевая печь с кислой футеровкой	1,01	0,31	0,0023	0,0037	1,5
Дуговая печь с основной футеровкой	0,96	0,15	0,0031	0,0025	
Дуговая печь с основной футеровкой	1,01	1,05	0,0010	0,0039	1,5
Маршевая печь с кислой футеровкой	0,97	0,05	0,0032	0,0025	
Дуговая печь с основной футеровкой	1,03	0,40	0,0024	0,0070	20,0
Дуговая печь с основной футеровкой	1,03	0,41	0,0024	0,0075	

Примечание. В числителе — содержание элементов до переплава, в знаменателе — после переплава.

Содержание в стали кремния, фосфора, серы и хрома после переплава остается неизменным. Особо следует отметить значительное снижение содержания в стали марганца после переплава.

В плавке песком 25 кг содержание этого элемента остается неизменным, так как ферромарганец был введен в жидкую сталь лишь за пять минут до ее выливания в плавильную, т. е. время для переплава было недостаточным.

Электротехническое свойства трансформаторной стали, как известно, в основном определяются, помимо содержания в этой стали кремния, наличием таких примесей, как углерод, фосфор, сера, кислород, азот и водород. В последнее время особенно трансформаторной стали значительно повышено за счет улучшения процессов ее плавки и последующей обработки, однако к свойствам этой стали предъявляются еще более высокие требования.

Было изучено влияние выливания трансформаторной стали в вакууме на ее состав и ее свойства [62]. Исследования были выполнены для группы плавки: одна — плавка в обычной индукционной печи, другая — плавка, выполняемая в 10 А. М. Смирнов

отлитые в вакууме. Давление в вакуумной печи было в пределах 15—5 мм. Hg. Химический анализ стали плавов обеих групп приведен в табл. 25.

Таблица 25

Химический состав трансформаторной стали
(после выплавки)

Тип печи	№ плавки	Содержание, %				
		Si	C	S	P	Mn
Обычная печь	1	3,50	0,040	0,017	0,005	0,15
	2	3,53	0,040	0,027	0,013	0,13
	3	3,24	0,030	0,018	0,012	0,15
	4	2,75	0,030	0,013	0,007	0,10
	5	2,63	0,025	0,018	0,008	0,10
Вакуумная печь	6	3,12	0,015	0,036	0,023	0,13
	7	2,92	0,020	0,036	0,035	0,15
	8	3,35	0,020	0,037	0,026	0,14
	9	3,53	0,020	0,133	0,023	0,15

Как следует из данных табл. 25, при выплавке в вакууме получена сталь с более низким содержанием углерода; однако вследствие отсутствия плака в вакуумной печи содержание серы и фосфора в стали этой группы плавов повышенное.

Слитки обеих партий были прокатаны на лист толщиной 0,35 мм при соблюдении режима, установленного для этой стали. В результате промежуточных отжигов при прокатке и окончательного отжига, в стали снизилось содержание углерода, серы и фосфора, но сталь, выплавленная в вакууме, и после окончательного отжига характеризуется более низким содержанием углерода и более высоким — серы и фосфора (табл. 26).

Влияние метода выплавки на электротехнические свойства трансформаторной стали — ваттные потери и магнитная индукция — представлено в табл. 27.

Ваттные потери трансформаторной стали, выплавленной в вакууме, на 15—25 % ниже потерь этой стали, выплавленной в обычной индукционной печи.

Какие загрязнения, присутствующие в стали, оказали влияние на ее свойства?

В табл. 26 было приведено суммарное содержание в стали углерода, серы и фосфора. Как видно, сталь, выплавленная в вакууме, в большей степени загрязнена этими примесями.

Таблица 26

Химический состав трансформаторной стали
после окончательного отжига

Тип печи	№ плавки	Содержание, %			
		C	S	P	$\Sigma(\%C + S + \%P)$
Обычная печь	1	0,014	0,008	0,003	0,025
	2	0,010	0,007	0,003	0,020
	3	0,012	0,010	0,005	0,027
	4	0,014	0,008	0,003	0,025
	5	0,013	0,010	0,003	0,026
Вакуумная печь	6	0,006	0,011	0,008	0,024
	7	0,008	0,014	0,008	0,030
	8	0,010	0,010	0,008	0,028
	9	0,008	0,012	0,009	0,029

Таблица 27

Ваттные потери и магнитная индукция
трансформаторной стали

Тип печи	№ плавки	Электротехнические свойства сплава			
		P_{100}	P_{15}	B_{10}	B_{15}
Обычная печь	1	1,18	2,75	15 500	16 700
	2	1,00	2,30	15 400	16 500
	3	1,10	2,50	16 500	17 600
	4	1,00	2,20	16 400	17 600
	5	0,99	2,05	16 500	17 600
Вакуумная печь	6	0,74	0,67	16 700	17 800
	7	0,85	1,76	16 600	17 700
	8	0,80	1,78	16 400	17 500
	9	0,77	1,70	16 600	17 600

Следовательно, если углерод, сера и фосфор и оказывают влияние на электротехнические свойства стали, то не решающее.

При изучении неметаллических включений в стали, свойств этих включений и их распределения в стали можно было предположить, что электротехнические свойства стали в основном зависят от содержания в ней кислорода. В табл. 28 приведено содержание кислорода, водорода, азота и неметаллических включений в стали исследованных плавов.

Таблица 28

Содержание в стали кислорода, водорода, азота,
и неметаллических включений.

Тип печи	№ плавки	Содержание, %			
		O	H	N	Неметаллические включения
Обычная печь	1	0,0192	0,0002	0,0056	0,039
	2	0,0177	0,0003	0,0030	0,034
	3	0,0195	0,0004	0,0044	0,050
	4	0,0145	0,0003	0,0048	—
	5	0,0182	0,0002	0,0028	0,038
Вакуумная печь	6	0,0019	0,00005	0,0028	0,0042
	7	0,0026	0,00005	0,0042	0,0070
	8	0,0022	0,00005	0,0037	0,0050
	9	0,0025	0,00005	0,0028	0,0050

Содержание азота в стали, выплавленной как в обычной печи, так и в вакуумной, практически одинаково; резко снижено при выплавке в вакууме содержание в стали кислорода и водорода. Естественно, снижению содержания кислорода в стали соответствует и уменьшение степени ее загрязнения неметаллическими включениями.

Состав и характер неметаллических включений в трансформаторной стали также обусловлены методом ее выплавки. В стали, выплавленной в обычной печи, неметаллические включения, как показано на рис. 55, а, представлены мелкими частицами силикатов с высоким содержанием глинозема — от 62 до 80%; неметаллические включения в стали, выплавленной в вакууме (рис. 55, б) представлены крупными частицами силикатов, с высоким содержанием кремнезема — от 70 до 95%.

Состав частиц неметаллических включений обусловил и их магнитные свойства: частицы включений, выделенные при анодном растворении стали, выплавленной в обычной печи, оказались магнитными; наоборот, выделенные из стали, выплавленной в вакууме, были немагнитны.

Характер неметаллических включений оказал влияние и на размер зерна: сталь, выплавленная в вакууме, как показано на рис. 56, а, крупнозернистая, граница между зернами чистая; сталь, выплавленная в обычной печи, имеет неоднородный размер зерна, но вообще зерно в ней более мелкое, чем в стали вакуумной плавки; на границе между зернами наблюдается скопление загрязнений (рис. 56, б).

Изложенное выше является доказательством того, что содержание кислорода в трансформаторной стали оказывает существенное влияние на ее электротехнические свойства; это в соответствии с экспериментальными данными представлено

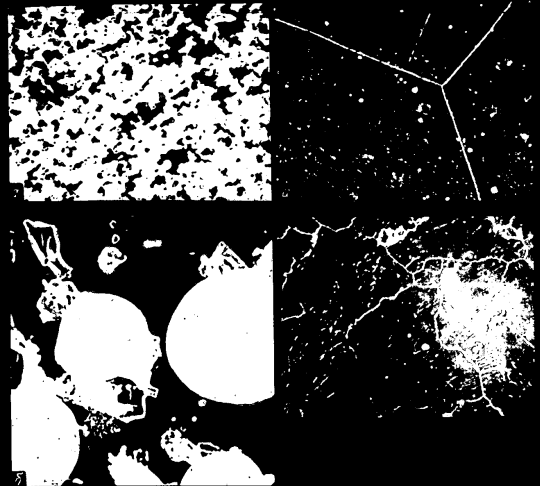


Рис. 55. Включения в трансформаторной стали, выплавленной в обычной печи (а) и выплавленной в вакууме (б) $\times 100$ [62]

Рис. 56. Зерно трансформаторной стали, выплавленной в обычной печи (а) и выплавленной в вакууме (б) $\times 100$ [62]

на рис. 57. Повышение содержания кислорода вызывает снижение начальной и максимальной магнитной проницаемости, увеличивает значения коэрцитивной силы и потерь на гистерезис. Последние определяют и ваттные потери, т. е. повышение содержания кислорода вызывает увеличение ваттных потерь трансформаторной стали.

Пластичность трансформаторной стали, выплавленной в вакууме, выше пластичности стали, выплавленной в обычной

печи: пластинки, вырезанные из листов стали, выплавленной в вакуумной печи, выдерживали от 12 до 24 гибов, а из стали, выплавленной в обычной печи — от 4 до 12 гибов.

Несомненно, за счет выплавки в вакууме можно значительно улучшить качество электротехнических сплавов с высоким содержанием никеля и других легирующих элементов.

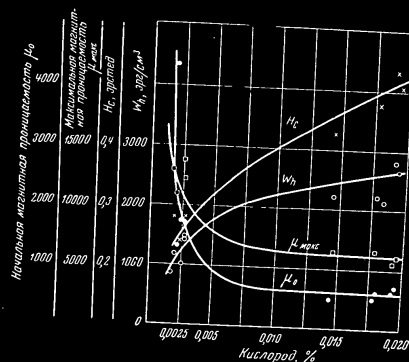


Рис. 57. Влияние содержания кислорода в трансформаторной стали на ее электротехнические свойства [62]

Особое значение вакуумные печи имеют при организации переплава отходов высокохромистых сталей, когда обычно необходимо получить металл с низким содержанием углерода без значительных потерь при этом хрома. Как известно, подобная задача может быть относительно успешно решена при переплаве этих отходов в дуговых печах с применением кислорода, так как значительное повышение температуры обеспечивает окисление углерода и снижает степень окисления хрома. Быстрый износ футеровки дуговых печей, работающих с применением кислорода, является хотя и не столь существенным, но все же недостатком.

В вакуумных печах возможно обезуглероживание высокохромистых сталей и сплавов без значительных потерь хрома и при относительно низких температурах. Если реакцию окисления углерода, растворенного в высокохромистых сплавах

железа, представить [67] уравнением



а зависимость константы равновесия этой реакции

$$K = \frac{P_{\text{CO}} [\% \text{Cr}]}{[\% \text{C}]}$$

от температуры уравнением

$$\lg K = -\frac{15200}{T} + 9,46, \quad (94)$$

то можно вычислить концентрацию углерода, находящегося в равновесии с хромом при различных температурах и давлении окиси углерода. Результаты подобного вычисления графически представлены на рис. 58.

Вакуумные печи получили широкое применение в промышленности для производства некоторых сплавов с весьма низким содержанием углерода путем рафинирования высокоуглеродистых сплавов от углерода. На ферросплавном заводе «Electromet» феррохром с содержанием 0,01—0,03% углерода получают путем окисления углерода высокоуглеродистого феррохрома кислородом кремнезема [68].

Брикеты, изготовленные из порошков высокоуглеродистого феррохрома и кварцита, выдерживают в вакуумной печи, не доводя сплав до жидкого состояния, и таким образом получают феррохром с указанным содержанием углерода и повышенным содержанием кремния и кремнезема. Применение этого феррохрома позволяет выплачивать в дуговых печах перерабатываемые стали, содержащие не выше 0,03% углерода, т. е. устойчивые против интеркристаллитной коррозии, при отсутствии в этих сталях титана или ниобия. Повышенное содержание в феррохроме кремния и кремнезема, по заявлению американцев, не является препятствием для получения перерабатываемых сталей с обычным для этих сталей содержанием кремния.

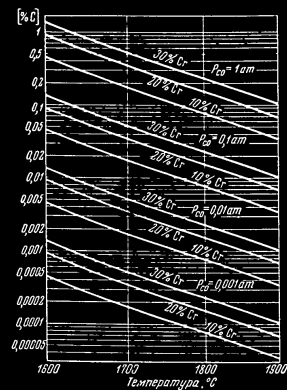


Рис. 58. Зависимости между равновесными концентрациями углерода и хрома при различных температурах и давлении окиси углерода [67]

В лабораторных условиях опробован аналогичный метод получения в вакуумной печи из высокоуглеродистого феррохрома сплава с низким содержанием углерода и кремния. В качестве исходного материала был использован высокоуглеродистый феррохром. Содержание углерода, хрома и кремния в исходном феррохроме, полученном в вакуумной печи, характеризуется данными, приведенным в табл. 29.

Таблица 29

Обезуглероживание феррохрома в вакууме

№ опыта	Содержание, %				
	в высокоуглеродистом феррохроме		в безуглеродистом феррохроме		
	C	Cr	C	Cr	Si
1	7,30	69,17	0,020	72,50	—
2			0,020	78,30	—
3			0,020	75,40	—
4			0,015	74,65	—
5			0,010	76,92	—
6	6,40	65,85	0,020	72,03	0,52
7			0,015	72,06	0,56
8			0,010	68,56	0,48
9			0,030	69,76	1,24
10			0,025	70,68	1,02
11			0,010	68,56	0,48
12			0,010	69,30	0,70

Каковы преимущества нового метода производства безуглеродистого феррохрома?

Во-первых, только таким путем можно получить феррохром со столь низким содержанием углерода; при ранее применявшихся в промышленности методах не удавалось получить феррохром со столь низким содержанием углерода;

во-вторых, использование безуглеродистого феррохрома, содержащего 0,01—0,03 % углерода, позволяет в дуговых печах выплавлять нержавеющие стали с содержанием не выше 0,03 % углерода;

в-третьих, упрощается схема производства феррохрома благодаря устранению из нее выплавки силикохрома и рафинирования последнего от кремния.

Очевидно, этот метод может найти применение и при про-

изводстве других ферросплавов, содержащих элементы, способные к образованию устойчивых карбидов. Тесный контакт между частями высокоуглеродистого ферросплава и окислителя, использование поверхностной энергии, низкое давление окиси углерода и ее быстрое удаление из зоны реакции — факторы, благоприятствующие получению в промышленных вакуумных установках металлов и сплавов с весьма низким содержанием углерода.

В последнее время опубликованы [69] некоторые данные относительно влияния способа выплавки в вакууме на свойства стали и сплавов с никелевой основой следующего номинального состава: не более 5 % Fe, 19 % Cr, 10 % Co, 10 % Mo, 2,5 % Ti, 1 % Al, 0,15 % C, 0,75 % Mn, 0,5 % Si, ост. Ni.

Индукционная печь емкостью 200 кг помещена внутри кожуха из нержавеющей стали с двойными стенками, охлаждаемого водой и соединенного с откачивающей системой. Печь питается от моторгенератора мощностью 200 квт, частота 1920 периодов; напряжение на катушке 400 в. Откачивающая система состоит из форвакуумного насоса производительностью 5,6 л/мин, обеспечивающего разрежение до 200 м (0,2 мм Hg). На отдельной высоковакуумной линии установлены два бустерных насоса в серии со скоростью откачки 28 л/мин при давлении в 10 р. Печь оборудована механизмами для внесения добавок и разрушения мостов, аппаратом контроля разлива, термопарой, трубками для ввода газа и приспособлением для отбора проб. При выплавке используют готовые или набивные тигли из магнезии, окиси циркония, циркона, смесей магнезии и глинозема, графитовые.

На рис. 59 приведен типичный график плавки в печи емкостью 250 кг. Основную металлическую загрузку помещают в тигель, а добавочные материалы — в дозирующие загрузочные устройства. Изложницу устанавливают в должное положение после ее нагрева на газовой горелке. После этого перекрывают камеру крышкой и начинают эвакуацию форвакуумным насосом; в конце эвакуации включают ток, таким образом обеспечивается частичная дегазация заливки до ее расплавления. Во время расплавления давление быстро возрастает вследствие выделения газов, растворенных в металле и адсорбированных огнеупорами, и испарения летучих составляющих заливки. Одновременно с этим наблюдается и окисление углерода — кип. Если производят дополнительно присадку значительного количества материалов, то как и при расплавлении первой порции заливки, наблюдается повышение давления. Если металл подвергают обработке водородом, то последний подводят со скоростью 3—5 л/час при давлении не выше 40 мм Hg. Обработка водородом способствует очищению металла от азота, снижению

содержания кислорода и удалению стеклообразных материалов, образовавшихся во время плавления садки.

Во время обработки водородом газы и водяной пар непрерывно откачиваются вместе с водородом из камеры. Легко окисляющиеся добавки — алюминий, ниобий, тантал, кремний, титан и цирконий — вводят в последние 10 мин. периода обработки водородом.

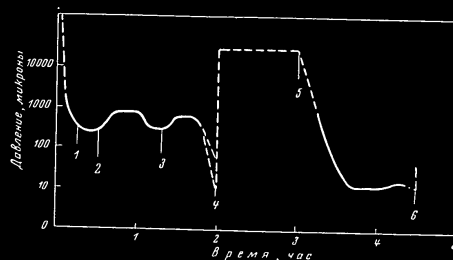


Рис. 59. График вакуумной плавки [69]:

1 — включение тока; 2 — расплавление; 3 — добавка никоти; 4 — начало продувки водородом; 5 — конец продувки водородом; 6 — разливка.

После расплавления этих добавок прекращают подачу водорода, отключают ток и продолжают работу насосов до тех пор, пока не будет установлено отсутствие натекания. После этого металл доводит в возможно короткое время до температуры выпуска и отливают в изложницу под давлением обычно ниже 50 мм Нг. Для снижения отходов используют электроподогреваемые утепляющие наставки.

Затруднения, возникающие при ковке и прокатке сплавов с высоким содержанием титана и алюминия, общеизвестны. Низкий выход годного обусловлен значительной вырубкой и зачисткой трещин на слитках вследствие повышенной загрязненности металла в первую очередь азотом.

Вакуум-плавка обеспечивает получение сплава, содержащего 0,0005—0,001 % кислорода и 0,002—0,003 % азота.

Квадратные слитки 170 × 170 мм подвергаются следующей обработке: 1) зачистка всей поверхности слитка для удаления поверхностных дефектов; 2) ковка на заготовку 60 × 60 мм; местная зачистка; 3) прокатка заготовки до 42 × 42 мм и местная зачистка; 4) конечная прокатка и шлифовка до размера.

112

Средний выход годного сплава вакуумных плавов — отношение веса конечного размера шлифованных продуктов к весу слитка — представлен на рис. 60. Выход годного колеблется от 52 до 72%; средний выход годного составляет 63%. При выплавке сплавов только из их отходов средний выход годного составил 57%.

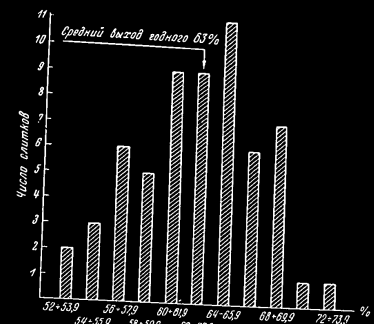


Рис. 60. Выход годного сплава, выплавленного в вакууме [69]. По оси абсцисс указано отношение веса шлифованных продуктов к весу слитка в %.

Полагают, что выход годного может быть повышен благодаря возможности выплавки в вакууме сплава без наличия в нем марганца и кремния. Как видно из данных, графически представленных на рис. 61, пластичность сплава, выплавленного в вакууме и не содержащего марганца и кремния, выше пластичности сплава, выплавленного также и кремния, но содержащего марганец и кремний, и значительно выше пластичности сплава, выплавленного в обычной печи.

В табл. 30 [70] приведены данные о влиянии выплавки в вакууме на ударную вязкость хромистых перекрестных сталей.

Как видно, за счет выплавки в вакууме можно в 50 раз повысить ударную вязкость хромистой перекрестной стали. На рис. 62 показано, что хромистые перекрестные стали, выплавленные на воздухе, хрупки при комнатной температуре, тогда как порог хрупкости этих же сталей выплавленных в вакууме, наблюдается лишь при -50° .

113

Таблица 30
Ударная вязкость хромистых нержавеющих сталей

Марка стали	Способ плавки	Ударная вязкость КДМ/СМ ²
А (14—18% Cr и 0,12% C)	В вакууме	15,4
То же	В открытой печи	0,6
Б (23—27% Cr и 0,20% C)	В вакууме	10,0
То же	В открытой печи	2,0

Влияние выплавки в вакууме на свойства жаропрочного сплава на никелевой основе при высоких температурах представлено на рис. 63. За счет выплавки в вакууме значительно повышена продолжительность службы сплава и его вязкость.

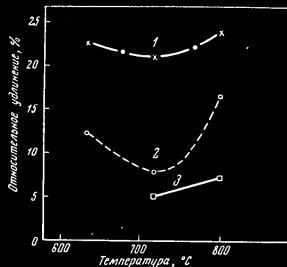


Рис. 61. Влияние кремния и марганца на пластичность сплавов, выплавленных в вакууме [69]:

1 — выплавленный в вакууме без Mn и Si;
2 — выплавленный в вакууме с Mn и Si;
3 — выплавленный обычным методом

стали, выплавленной в обычной печи.

Многое нужно еще сделать в отношении изыскания оптимальной конструкции вакуумных печей, выбора огнеупорных материалов и методов изготовления футеровки этих печей; но быстрое их внедрение в повседневную практику производства высококачественных сталей является бесспорным.

Говоря о применении вакуума в производстве сталей, следует подчеркнуть, что во многих случаях качество сталей мо-

жет быть коренным образом улучшено путем использования небольших разрежений при помощи недорогих, но высокой производительности насосов. Во многих случаях не нужны и вакуумные печи, а достаточно подвергнуть обработке в вакууме жидкую сталь, выплавленную в обычных печах.

Выплавка в вакууме, как показано на рис. 64, заметно повышает сопротивление усталости шарикоподшипниковой стали (типа ШХ15) и конструкций хромоникелевой; выплавка в вакууме снижает также износостойкость конструкционной стали.

Продолжительность

службы шариковых

подшипников, изготов-

ленных из стали,

выплавленной в ваку-

уме, в четыре раза

выше подшипников,

изготовленных из

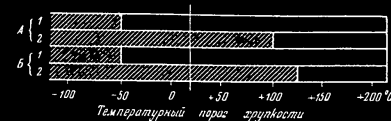


Рис. 62. Хрупкость хромистых нержавеющих сталей А и Б (см. табл. 30):

1 — сталь выплавлена в вакууме; 2 — сталь выплавлена на воздухе (запорохована хрупкая сталь, не запорохована пластичная).

В 1941 г. Л. М. Новик и автор предложили метод дегазации жидкой стали в ковше, помещенном в вакуумную камеру. Тогда это предложение было отвергнуто. Лишь в 1949 г. Гостехника СССР вынесла решение о выдаче авторского свидетельства на «Вакуумную установку для дегазации и очищения от других вредных примесей стали, цветных металлов и сплавов, питающуюся током нормальной частоты». [71].

В 1953 г. удалось приступить к опробованию предложенного метода на Енакиевском металлургическом заводе. В вакууме была обработана бесшумовская кипящая сталь с целью снижения в ней содержания как кислорода, так и азота.

При вакуумировании стали в ковше достигали снижения давления до 60—140 мм Hg, длительность вакуумирования 11,5—14,5 мин. Сталь разливали в слитки весом 4 тонны. При разливе сталь вела себя как спокойная; кипения и излобзания не наблюдали.

Результаты обработки стали в вакууме — изменение содержания в стали углерода, кислорода и азота — приведены в табл. 31.

Как следует из приведенных данных, в процессе указанной обработки в ковше в несколько раз снижается содержание в стали кислорода и на 30—50% содержание азота.

На том же заводе был опробован метод обработки металла под вакуумом в изложнице. В специальной установке один слиток стали подвергали обработке, остальные слитки той же плавки отливали обычным способом.

Таблица 31

Влияние вакуумирования в ковше на содержание кислорода, углерода и азота в стали

№ плавки	Содержание, %					
	C		O		N	
	в ковше до вакуумирования	в прокате	в ковше до вакуумирования	в прокате	в ковше до вакуумирования	в прокате
28798	0,18	0,08	0,0425	0,0100	0,0281	0,0180
29013	0,16	0,13	0,0216	0,0044	0,0181	0,0153
29154	0,11	0,04	0,0280	0,0086	0,0285	0,0143
29386	0,11	0,06	0,0459	0,0048	0,0273	0,0145
29493	0,08	0,13	0,0302	0,0053	0,0194	0,0146
29838	0,14	0,09	0,0185	0,0046	0,0205	0,0160

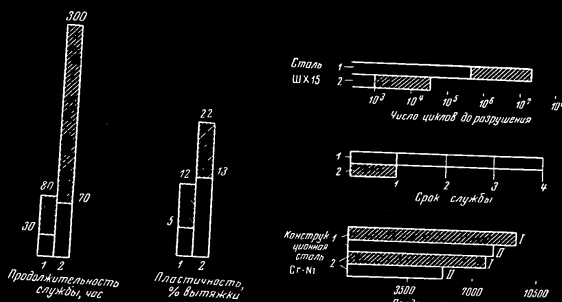


Рис. 63. Влияние вакуума на свойства жаропрочного сплава [70];

1 — сталь выплавлена на воздухе; 2 — сталь выплавлена в вакууме; (без штриховки показаны минимальные значения свойств, со штриховкой — максимальные)

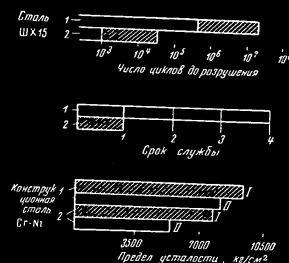


Рис. 64. Влияние вакуума на свойства широкорезиновой и конструкционной стали, выплавленной в вакууме (1) и на воздухе (2) [70];

1 — продольный образец; II — поперечный образец.
На верхней диаграмме штриховкой показано максимальное число циклов до разрушения, без штриховки — минимальное.

Таким образом оказалось возможным путем сравнения свойств стали выявить влияние вакуума. Все опытных слитков 4 тонны. Длительность вакуумирования отдельных слитков колебалась от 25 до 32 мин; давление снижали до 100—160 мм Hg.

В табл. 32 приведены данные о содержании углерода, кислорода и азота в стали, отлитой обычным способом и обработанной под вакуумом в изложнице.

Таблица 32

Влияние обработки под вакуумом в изложнице на содержание углерода, кислорода и азота в стали

№ плавки	Тип слитка	Содержание, %		
		C	O	N
30199	Обычный	0,070	0,0219	0,0156
	Вакуумированный	0,035	0,0039	0,0162
30297	Обычный	0,070	0,0166	0,0160
	Вакуумированный	0,080	0,0040	0,0157
30421	Обычный	0,055	0,0136	0,0195
	Вакуумированный	0,130	0,0162	0,0129
30518	Обычный	0,080	0,0213	0,0138
	Вакуумированный	0,035	0,0160	0,0107

Немецкие металлурги использовали метод дегазации стали в ковше и разливку в вакууме с целью устранения затруднений при ковке легированных сталей вследствие их хрупкости, обусловленной наличием водорода, вызывающего образование волосовины и других дефектов [72]. Хотя первые опыты на заводах «Vöschner Verein» были начаты в 1950 г. со слитками 10 кг, но уже в 1952 г. была сооружена установка, оборудованная тремя вакуумными насосами производительностью 600 м³/час каждый.

Пыле на заводе используют три метода дегазации:

- 1) в ковше с последующей отливкой при атмосферном давлении;
- 2) при выпуске из ковша во второй ковш в эвакуированной камере;
- 3) при отливке слитка.

При дегазации в ковше последний помещают в камеру, которую перекрывают крышкой. Примерно через пять минут после включения насосов давление в камере снижается до 30 мм Hg.

В вакууме отливают слитки весом до 150 тонн, которые предназначены для турбинных кофок.

Отмечено положительное влияние применения вакуума при разливке на качество трансформаторной стали.

З а к л ю ч е н и е

Применение вакуума при выплавке сталей и сплавов обеспечивает получение стали с весьма низким содержанием кислорода благодаря использованию элементов-раскислителей, окислы которых газообразны.

Снижение давления во много раз повышает раскислительную способность углерода. Таким образом возможно получение стали с низким содержанием растворенного кислорода и без продуктов реакции окисления углерода.

Выплавка в вакууме обеспечивает получение стали с более низким содержанием азота и водорода.

Обработка в вакууме жидкой стали, выплавленной в обычных сталеплавильных печах, приводит к значительному улучшению качества многих сталей.

Г л а в а VIII

НАПРАВЛЕНИЕ И СОДЕРЖАНИЕ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Получение стали с минимальным содержанием кислорода и неметаллических включений попрежнему остается одной из основных задач современной металлургии.

Установление термодинамических функций реакций раскисления, изучение образования и изменения продуктов реакции раскисления, выявление факторов, влияющих на скорость очищения стали от нерастворимых в ней окислов и окиссульфидов, определение связи раскисления с процессом десульфурации и газонасыщенностью жидкой стали, изыскание эффективных методов предохранения стали от загрязнения окисными включениями при выпуске ее из печи и в процессе разлива — все это должно быть учтено при установлении программы научных исследований, выходящих как в лабораториях, так и в производственных условиях.

В итоге выполненных исследований определена раскислительная способность многих элементов, установлены уравнения реакций раскисления, начато изучение образования и изменения частиц продуктов реакций раскисления. Значительное количество исследований было посвящено изучению влияния различных раскислителей на полноту раскисления стали и на характер образующихся частиц продуктов реакций раскисления и установлению связи между качеством стали и степенью загрязнения ее неметаллическими включениями.

Положительные результаты в отношении повышения качества стали получены путем применения для раскисления элементов, обеспечивающих образование устойчивых при температурах сталеплавильных сульфидов, более благоприятное расположение которых в стали с повышенным содержанием серы снижает вредное влияние последней. Многообещающими являются исследования влияния раскисления на такие свойства

жидкой стали, как поверхностное натяжение, жидкотекучесть и др. Начало изучения влияния вакуума на степень очищения стали от кислорода, азота и водорода.

Использование более совершенной аппаратуры, современных средств и методов исследований открывает новые возможности дальнейшего расширения и углубления изучения процессов раскисления стали. Основной целью изучения и внедрения должно быть изыскание и внедрение в заводскую практику научно обоснованных методов раскисления, при использовании которых было бы обеспечено дальнейшее повышение качества выплавляемой стали.

В области научных исследований, связанных с всесторонним изучением процесса раскиснения стали с минимальным содержанием кислорода, ближайшими являются следующие задачи:

1. Установление влияния различных факторов на распределение кислорода между металлом и шлаком в промышленных печах. Опубликованные данные о зависимости распределения кислорода между металлом и шлаком от температуры и состава шлака нельзя безоговорочно рекомендовать для использования при соответствующих расчетах вследствие сильного расхождения между данными различных исследователей. Причиной подобного расхождения является то, что распределение кислорода во многих случаях было установлено без учета факторов, оказывающих существенное влияние на значение коэффициента распределения.

Необходимо при изучении распределения кислорода между металлом и шлаком в мартеновских и электрических печах исследовать кинетику этого процесса — учесть влияние на распределение, кроме температуры и состава шлака, степени однородности и вязкости последнего. Следует изучить распределение кислорода и процесс обезуглероживания жидкого металла, пытаясь установить связь между распределением кислорода, содержанием углерода в металле и скоростью обезуглероживания.

Установлению кинетики процесса перехода кислорода из шлака в металл и влияния на нее различных факторов должно быть уделено внимание при изучении распределения кислорода между металлом и шлаком.

2. Экспериментальное определение раскислительной способности алюминия, бора, циркония, кальция и магния. Раскислительная способность алюминия неоднократно была определена экспериментально, но результаты этих определений вследствие

стие значительных расхождений между ними вызывают законное сомнение.

Расхождение между двумя определениями раскислительной способности бора столь значительно, что ставит под сомнение использованные исследователями методы определения равновесного состояния реакции. Раскислительная способность циркония, кальция и магния до сих пор экспериментально не определена.

При определении раскислительной способности перечисленных элементов необходимо выявить истинный состав образующихся оксидов элементов-раскислителей путем всестороннего изучения продуктов окисления и установить границы областей концентраций элемента-раскислителя, в пределах которых преобладает реакция образования соответствующего оксида.

3. Установление раскислительной способности элементов при их совместном присутствии с жидкой сталью. В последнее время выполнены исследования, показывающие, что марганец повышает раскислительную способность кремния и алюминия. Опубликованные данные, однако, немногочисленны.

Механизм влияния марганца на повышение раскислительной способности более сильных раскислителей — кремния и алюминия не раскрыт. Необходимо установить влияние марганца на раскислительную способность других элементов-раскислителей и вскрыть механизм этого влияния.

Аналогичные исследования следует выполнять в отношении установления влияния углерода на раскислительную способность других элементов-раскислителей.

При определении раскислительной способности элементов в случае их совместного присутствия в жидкой стали целесообразно использовать для введения элементов такие ферросплавы, как ферромарганец, ферросилиций и комплексные раскислители — силикомарганец, АМС, КМК и другие.

4. Определение активности элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе, и установление влияния этих элементов на активность кислорода, растворенного в жидком железе. В результате выполненных в последнее время исследований установлено изменение активности элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе, в зависимости от концентрации этих элементов. Установлено и влияние элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе.

Несмотря на значительное количество опубликованных работ, абсолютные значения коэффициентов активности элементов-раскислителей и кислорода нельзя считать достоверными.

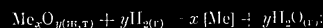
Метод определения активности того или иного элемента в многокомпонентной системе на основе данных об активности соответствующих элементов в бинарных системах нельзя признать приемлемым без дополнительной его экспериментальной проверки.

При определении активности как элементов-раскислителей, так и кислорода использовали уравнения реакций раскисления, которые не отражали истинного взаимодействия между кислородом и элементом-раскислителем в соответствующих областях концентрации последнего, т. е. коэффициенты активности служили лишь для исправления неправильных уравнений химических реакций.

Систематические исследования должны быть выполнены по определению активности элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе. Однако эти исследования не могут заменить экспериментального определения влияния элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе.

При изучении как бинарных, так и многокомпонентных систем с целью определения активности находящихся в растворе элементов следует использовать данные:

- а) об упругости пара компонентов ($a_i = P_i/P_i^0$);
- б) об электродных потенциалах (потенциал обратимого элемента при постоянной температуре и давлении представляет электродвижущую силу элемента $\Delta F_i = nFE$; в свою очередь $\Delta F_i = RT \ln a_i$);
- в) о равновесии между расплавами, содержащими элемент-раскислитель, и газовой фазой, в составе которой находится вещество, реагирующее с компонентом раствора



$$K = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^y [a_{\text{Me}}]^x$$

или

$$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})} + [\text{S}]; \quad K' = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \right) [a_{\text{S}}].$$

5. *Определение влияния температуры и времени выдержки на образование в жидкой стали частиц - продуктов реакций раскисления, их изменение и удаление из стали.* В последнее время экспериментально изучен процесс образования нерастворимых в жидкой стали частиц — продуктов реакций раскисления и изменения этих частиц при выдержке стали в печи.

Немногочисленные данные об удалении из жидкой стали взвешенных в ней частиц настолько разноречивы, что не могут быть приняты во внимание при установлении факторов, влияющих на скорость очищения жидкой стали от продуктов реакций раскисления.

Результаты вычисления скорости подъема подобных частиц по формуле Стокса можно рассматривать лишь как весьма приближенные. Обычно значения, полученные путем подобных вычислений, не подтверждаются при экспериментальной проверке. Расхождение между вычисленными и экспериментально наблюдаемыми скоростями подъема частицы неизбежно, если учесть, что в формуле Стокса не учитывается ряд свойств как частиц, взвешенных в стали, так и самой жидкой стали. А эти неучитываемые формулой свойства и могут оказать решающее влияние на скорость подъема частиц — продуктов реакций раскисления жидкой стали.

Путем экспериментального изучения следует установить влияние состава применяемых сплавов, содержащих элементы-раскислители, порядка введения этих сплавов в жидкую сталь, температуры жидкой стали, ее перемешивания на агрегатное состояние, размер и форму частиц — продуктов реакций раскисления.

Эти исследования должны включать и установление оптимальных условий для очищения стали от взвешенных в ней окисных частиц.

6. *Изяснение оптимального состава комплексных раскислителей.* Хотя комплексные раскислители нашли применение в практике сталеварения, тем не менее выбор их состава зачастую не подтвержден соответствующими исследованиями.

Выбор состава этих сплавов на основе диаграмм неактивности систем, состоящих из оксидов элементов-раскислителей, входящих в состав сплава, можно признать только приближенным, так как не установлено, какие же соотношения при различных условиях наблюдаются между различными окислами при раскислении стали комплексными раскислителями.

При установлении оптимального состава комплексных раскислителей, используемых как для предварительного, так и для окончательного раскисления стали, следует определить раскислительную способность каждого элемента, входящего в состав сплава, изучить процесс образования частиц — продуктов реакций раскисления в жидкой стали, измерить скорость очищения стали от этих частиц, выявить распределение неметаллических включений в готовой стали.

Особое внимание должно быть обращено на установление

оптимального состава комплексных раскислителей, предназначенных для окончательного раскисления стали.

7. *Исследование свойств систем $\text{FeO}-\text{MnO}$, $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ и других.* При обсуждении вопросов, связанных с образованием в жидкой стали частиц — продуктов реакций раскисления, пользуются диаграммами вязкости систем, состоящих из окислов элементов-раскислителей и закиси железа. Образование частиц — продуктов реакций раскисления и их удаление из жидкой стали, естественно, обусловлено не только температурой плавления соответствующих окисных или окисно-фторидных соединений, но и другими их свойствами, которые до сих пор не определены.

При исследовании перечисленных систем необходимо, помимо определения температур плавления, изучить влияние состава на вязкость. Особое внимание должно быть обращено на определение поверхностного натяжения на границе раздела стали и окисной фазы данного состава.

Исследования свойств систем, состоящих из окислов, должны быть расширены путем введения в эти системы дополнительного компонента — серы.

8. *Изучить влияние поверхностного натяжения, вязкости на образование частиц продуктов реакций раскисления в жидкой стали.* До сих пор нет данных о влиянии поверхностного натяжения стали и соединений, образующихся в результате реакций раскисления и на границе раздела жидкой стали и окисных частиц, на процессы образования и удаления из стали продуктов реакций раскисления. Отсутствуют данные и о влиянии раскисления на вязкость жидкой стали.

Форма и размеры частиц — продуктов реакций раскисления, несомненно, зависят при прочих равных условиях от поверхностного натяжения на границе раздела этих частиц с жидкой сталью. Установление этой зависимости и должно быть объектом исследований.

Необходимо оценить поверхностную активность элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе. Эта оценка должна быть дополнена исследованиями окисления поверхности жидкой стали, находящейся в контакте с воздухом.

Изучение изменений вязкости и жидкотекучести стали в зависимости от раскисления должно быть связано с исследованиями по установлению скорости очищения жидкой стали от частиц продуктов реакций раскисления.

9. *Установление причин, вызывающих повторное окисление жидкой стали, и поиск способов защиты ее от этого окис-*

ления. Исследования, выполненные до настоящего времени, должны быть отнесены к изучению процессов раскисления жидкой стали в печи или в ковше; крайне незначительны исследования, связанные с изучением изменения содержания в стали кислорода (окисных включений) при выпуске стали из печи, выдержке в ковше и разливе. Между тем, повторное окисление стали может быть основной причиной значительного загрязнения стали неметаллическими включениями.

При установлении основных причин, вызывающих повторное окисление стали, следует изучить степень загрязнения стали окисными включениями за счет:

- а) образования окислов элементов-раскислителей при смещении равновесия между растворенными в жидкой стали кислородом и элементами-раскислителями;
- б) окисления стали на желобе;
- в) окисления стали при наполнении ею ковша;
- г) запыливания частиц шлака в стали;
- д) окисления при разливе стали (окисление струи в изложницах).

Результаты этих исследований должны быть использованы при установлении эффективных методов устранения повторного окисления стали.

10. *Поискание средств для устранения загрязнения стали экзогенными неметаллическими включениями.* Частицы шлака и огнеупорных материалов сталеразливочных устройств являются основными составляющими экзогенных неметаллических включений. Если изыскивались способы устранения загрязнения стали частицами шлака, то недостаточно изучены возможности получения стали, свободной от частиц огнеупорных материалов.

Степень загрязнения стали частицами огнеупорных материалов зависит от температуры жидкой стали, качества огнеупорных материалов и методов разлива стали. Необходимо изучить устойчивость огнеупорных материалов, используемых для изготовления футеровки ковшей и сифонного принаса, против действия стали, шлака и окислов, образующихся при раскислении стали и ее повторном окислении.

Необходимо изучить износ огнеупорных материалов в зависимости от скорости движения жидкой стали через отверстие стаканчика в ковше, в центральной и через проводки при сифонном методе разлива.

Изучение поверхностного натяжения на границе раздела жидкая сталь — шлак должно быть вышлито с целью устранения загрязнения стали запылившимися в ней частицами шлака.

оптимального состава комплексных раскислителей, предназначенных для окончательного раскисления стали.

7. Исследование свойств систем $\text{FeO}-\text{MnO}$, $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ и других. При обсуждении вопросов, связанных с образованием в жидкой стали частиц — продуктов реакций раскисления, пользуются диаграммами плавкости систем, состоящих из оксидов элементов-раскислителей и оксидов железа. Образование частиц — продуктов реакций раскисления и их удаление из жидкой стали, естественно, обусловлено не только температурой плавления соответствующих окисных или оксисульфидных соединений, но и другими их свойствами, которые до сих пор не определены.

При исследовании перечисленных систем необходимо, помимо определения температур плавления, изучить влияние состава на вязкость. Особое внимание должно быть обращено на определение поверхностного натяжения на границе раздела стали и окисной фазы данного состава.

Исследования свойств систем, состоящих из оксидов, должны быть расширены путем введения в эти системы дополнительного компонента — серы.

8. Изучение влияния поверхностного натяжения, вязкости на образование частиц продуктов реакций раскисления в жидкой стали. До сих пор нет данных о влиянии поверхностного натяжения стали и соединений, образующихся в результате реакций раскисления и на границе раздела жидкой стали и окисных частиц, на процессы образования и удаления из стали продуктов реакций раскисления. Отсутствуют данные и о влиянии раскисления на вязкость жидкой стали.

Форма и размеры частиц — продуктов реакций раскисления, несомненно, зависят при прочих равных условиях от поверхностного натяжения на границе раздела этих частиц с жидкой сталью. Установление этой зависимости и должно быть объектом исследований.

Необходимо оценить поверхностную активность элементов-раскислителей, растворенных в жидком железе. Эта оценка должна быть дополнена исследованиями окисления поверхности жидкой стали, находящейся в контакте с воздухом.

Изучение изменения вязкости и жидкотекучести стали и зависимости от раскисления должно быть связано с исследованиями по установлению скорости очищения жидкой стали от частиц продуктов реакций раскисления.

9. Установление причин, вызывающих повторное окисление жидкой стали, и изыскание способов защиты ее от этого окис-

ления. Исследования, выполненные до настоящего времени, должны быть отнесены к изучению процессов раскисления жидкой стали в печи или в ковше; крайне незначительны исследования, связанные с изучением изменения содержания в стали кислорода (окисных включений) при выпуске стали из печи, выдержке в ковше и разливе. Между тем, повторное окисление стали может быть основной причиной значительного загрязнения стали неметаллическими включениями.

При установлении основных причин, вызывающих повторное окисление стали, следует изучить степень загрязнения стали окисными включениями за счет:

- а) образования оксидов элементов-раскислителей при смещении равновесия между растворенными в жидкой стали кислородом и элементами-раскислителями;
- б) окисления стали на жетоле;
- в) окисления стали при наполнении ею ковша;
- г) запутывания частиц шлака в стали;
- д) окисления при разливе стали (окисление струи в изложницах).

Результаты этих исследований должны быть использованы при установлении эффективных методов устранения повторного окисления стали.

10. Изыскание средств для устранения загрязнения стали экзогенными неметаллическими включениями. Частицы шлака и огнеупорных материалов сталеразливочных устройств являются основными составляющими экзогенных неметаллических включений. Если изыскивались способы устранения загрязнения стали частицами шлака, то недостаточно изучены возможности получения стали, свободной от частиц огнеупорных материалов.

Степень загрязнения стали частицами огнеупорных материалов зависит от температуры жидкой стали, качества огнеупорных материалов и методов разлива стали. Необходимо изучить устойчивость огнеупорных материалов, используемых для изготовления футеровки ковшей и сифонного приваса, против действия стали, шлака и оксидов, образующихся при раскислении стали и ее повторном окислении.

Необходимо изучить вынос огнеупорных материалов и зависимость от скорости движения жидкой стали через отверстие стержневика в ковше, в центральной и через проводки при сифонном методе разлива.

Изучение поверхностного натяжения на границе раздела жидкая сталь — шлак должно быть выполнено с целью устранения загрязнения стали запутавшимися в ней частицами шлака.

11. Изучение влияния раскисления на десульфурацию, образование нитридов и изменение содержания в жидкой стали водорода. Элементы-раскислители обладают высоким сродством не только к кислороду, но и к сере, азоту, т. е. наличие элементов-раскислителей в жидкой стали должно оказывать влияние на состав образующихся сульфидов, на образование нитридов, устойчивых при температурах сталеварения. Содержание в жидкой стали водорода и изменение его растворимости в стали при ее охлаждении зависят и от концентрации в жидкой стали кислорода и от концентрации элементов-раскислителей. «Расход» соответствующих элементов-раскислителей на образование окислов, сульфидов и нитридов не установлен.

Необходимо установить влияние серы на растворимость кислорода в жидком железе и в соответствии с этим определить раскислительную способность элементов при наличии значительного содержания серы в жидком железе.

Особого внимания заслуживает определение влияния элементов-раскислителей на кинетику десульфурации.

Исследования влияния элементов-раскислителей на образование и распределение в готовой стали сульфидов должны быть связаны с изучением влияния этих элементов на снижение вредного влияния серы на качество стали.

При изучении раскисления высоколегированных сталей следует определить влияние элементов-раскислителей на образование нитридов и изменение содержания в жидкой и твердой стали водорода.

12. Исследование процессов раскисления в вакууме. Быстрый рост выплавки стали и сплавов в вакуумных печах, применение вакуума для обработки жидкой стали, выплавленной в обычных сталеплавильных печах, расширение разлива стали в вакууме требуют организации научных исследований процессов раскисления в вакууме. Подобные исследования крайне ограничены и не соответствуют темпам развития новой отрасли техники — вакуумной металлургии.

Необходимо установить оптимальные условия для эффективного использования при выплавке стали и сплавов в вакуумных печах таких раскислителей, как углерод и водород. Должно быть определено влияние температуры и давления на раскисление этими элементами.

Должное внимание следует обратить на изучение взаимодействия жидкого металла и огнеупорных материалов в вакууме. Результаты этих исследований необходимы для выбора материалов, пригодных для изготовления тиглей, предназначенных для службы в вакууме, и для установления надежных методов футеровки вакуумных печей.

Особо должны быть изучены процессы обработки жидкой стали в ковше, в вакуумных камерах и при разливе стали в вакууме.

Естественно, одновременно с изучением процессов раскисления в вакууме необходимо выявить и влияние вакуума на изменение содержания азота и водорода в металле.

* * *

Экспериментальное изучение процессов раскисления стали может привести к получению достоверных данных только при условии использования надежных методов исследования.

Мы располагаем современной аппаратурой, при использовании которой возможно выполнение исследований с высокой степенью точности. На совершенствование некоторых методов, однако, следует обратить внимание. Необходимо уточнить метод определения содержания кислорода при изучении раскислительной способности элементов, образующих труднорастворимые окислы, и элементов, обладающих высокой упругостью пара. Уточнению подлежит и метод определения кислорода при одновременном наличии в железе повышенного содержания серы.

Метод изучения неметаллических включений, выделенных при анодном растворении образцов металла, является обязательным при исследовании реакций раскисления. В связи с этим необходимо уточнить условия электролиза стали с высоким содержанием легирующих элементов. Необходимо также разработать метод систематического анализа сульфидов и оксисульфидов, выделенных при анодном растворении стали.

При определении активности элементов, растворенных в жидком железе, и установлении источников повторного окисления стали следует широко использовать радиоактивные изотопы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Darken L. S., Gurry R. W. I. The system iron - oxygen. II. Equilibrium and thermodynamic of liquid oxide and other phases. *J. amer. chem. Soc.*, 1946, v. 68.
2. Есин О. А., Гельд Н. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I. Металлургия, 1950.
3. Seabolt A. C. Solubility of oxygen in alpha iron. *J. of met.*, 1954, № 6.
4. Самарин А. М. Электрометаллургия. Металлургия, 1943.
5. Taylor C. R., Chipman J. Equilibrium of liquid iron and simple basic and acid slags in a rotating induction furnace. *Trans. AIME*, 1943, v. 154.
6. Chipman J., Fethers K. L. The solubility of iron oxide in liquid iron. *Trans. ASM*, 1941, v. 29.
7. Самарин А. М., Подиков А. Ю., Шварцман Л. А. К расчетному определению составов окислительных шлаков дуговых электропечей. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1947, № 12.
8. Самарин А. М., Шварцман Л. А. Распределение кислорода и серы между расплавленным железом и основными шлаками. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1948, № 9.
9. Есин О. А., Гельд Н. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. II. Металлургия, 1954.
10. Fontana M. G., Chipman J. Equilibrium in the reaction of hydrogen with ferrous oxide in liquid iron at 1600°C. *Trans. ASM*, 1936, v. 24.
11. Chipman J., Samarin A. M. Effect of temperature upon interaction of gases with liquid steel. *Trans. AIME*, 1937, v. 125.
12. Dastur M., Chipman J. Equilibrium in the reaction of hydrogen with oxygen in liquid iron. *J. of met.*, 1949, № 1.
13. Аверин В. В., Подиков А. Ю., Самарин А. М. Активность кислорода в жидком железе. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1955, № 3.
14. Chipman J. Equilibrium in the oxidation of liquid iron by steam and the free energy of ferrous oxide in liquid steel. *J. amer. chem. Soc.*, 1933, v. 55.
15. Линчевский В. В., Самарин А. М. Растворимость кислорода в расплавах железа - марганец. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1956.
16. Левенц Н. П., Самарин А. М. Окисление фосфора, растворенного в жидком железе, и влияние фосфора на растворимость кислорода. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1955, № 1.
17. Линчевский В. В., Самарин А. М. Растворимость кислорода в расплавах железо - хром и железо - хром - никель. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1953, № 5.
18. Карасев Р. А., Подиков А. Ю., Самарин А. М. Растворительная способность ванадия. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1952, № 12.
19. Самарин А. М. Теоретические основы раскисления стали. *Тр. ИТОЧМ*, 1955, т. IV.
20. Тушин Н. А. Растворимость кислорода в расплавах железо - кремний и железо - кремний - марганец. Дипломная работа. Моск. ин-т стали, 1952.
21. Hilty D. C., Crafts W. The solubility of oxygen in liquid iron containing aluminium. *J. of met.*, 1950, № 2.
22. Ляудис Б. К., Самарин А. М. Растворимость кислорода в жидком железе, содержащем титан. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1955, № 2.
23. Marshall S., Chipman J. The carbon - oxygen equilibrium in liquid iron. *Trans. ASM*, 1942, v. 39.
24. Старк Б. В. Критика работы Маршалла и Чипмана по вопросу активности углерода и кислорода в жидкой стали. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1948, № 5.
25. Vallot P. Sur l'équilibre entre le carbone et l'oxygène dissous dans le fer liquide. *Rev. metallurgie*, 1954, v. 51, № 2.
26. Самарин А. М., Карасев Р. А. Активность углерода, растворенного в железе, и некоторые замечания о диаграмме состояния железо - углерод. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1955.
27. Chipman J., Gero J. B., Winkler E. B. The manganese equilibrium in liquid iron. *Trans. AIME*, 1950, v. 188.
28. Аверин В. В., Карасев Р. А., Подиков А. Ю., Самарин А. М. Влияние марганца на активность кислорода в жидком железе. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1956.
29. Hilty D. C., Crafts W. Solubility of oxygen in liquid iron containing silicon and manganese. *J. of met.*, 1950, № 2.
30. Gokcen N. A., Chipman J. Aluminium - oxygen equilibrium in liquid iron. *J. of met.*, 1953, № 2.
31. Hsin - Min - Chen, Chipman J. The chromium - oxygen equilibrium in liquid iron. *Trans. ASM*, 1947, v. 38.
32. Türkdoğan E. T. Chromium - oxygen equilibrium in liquid iron. *J. of Iron & Steel Inst.*, 1954, v. 178, № 3.
33. Hilty D. C., Förgang W. D., Folkman R. L. Oxygen solubility and oxide phases in the Fe - Cr - O system. *J. of met.*, 1955, № 2.
34. Chipman J. Atomic interaction in molten alloy steels. *J. of Iron & Steel Inst.*, 1955, v. 184, № 2.
35. Gokcen N. A., Chipman J. Silicon - oxygen equilibrium in liquid iron. *J. of met.*, 1952, № 2.
36. Weyel A., Kosmider H. Metallurgie and practice of the basic converter processes. *Basic Furnace & Steel Plant*, 1954, v. 42, № 9.
37. Самарин А. М., Подиков А. Ю. К вопросу о раскислительной способности ванадия. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1949, № 1.
38. Куликов Н. С., Самарин А. М. о комплексном раскислении стали кремнием и марганцем. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1954, № 10.
39. Самарин А. М., Карасев Р. А. К вопросу об активности углерода и кислорода в расплавах железо - углерод - кислород. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1953, № 8.
40. Wagner C. Thermodynamics of alloys. Cambridge, 1952.
41. Türkdoğan E. T. Interaction of solutes in liquid and solid solution in iron. *J. of Iron & Steel Inst.*, 1956, v. 182, № 1.
42. Дуванович-Дуванова Ю. Т. Шлаковые включения в железе и стали. Металлургия, 1952.
43. Мещеряков В. А., Самарин А. М. Изучение раскисления стали силикомарганцем. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1955.

44. Колесникова Т. П., Самарин А. М. Непрерывное литье в раскисной ванне с вакуумом, аргоном и инертным газом. Изв. высшей школы. Металлургия, 1964, № 5 (20).
45. Нехонда Ю. А., Самарин А. М. Тр. Центр. органа Ленин. научно-исследовательского центра, 1946, № 5 (20).
46. Годунов С. И. Влияние метода производства слитка АМС на свойства слитка, полученного с помощью вакуума. Доклады работы. Моск. ин-т стали, 1954.
47. Едипов Ф. И. Производство слитка ИХ-45 с повышенной сопротивляемостью к коррозии. Доклады работы. Моск. ин-т стали, 1954, № XXXIII.
48. Лейбеншт Е. И. Газы в металлах. Металлургия, 1952.
49. Григорьев В. А., Самарин А. М. Уменьшение неметаллических включений при производстве слитков. Доклады работы. Моск. ин-т стали, 1954, № 3.
50. Самарин А. М., Казанников Е. С. Влияние фазовых переходов и неметаллических включений на свойства слитков. Доклады работы. Моск. ин-т стали, 1955, № XXXIV.
51. Fischer W. A., Cohnen Th. Der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Entschwefelung durch einen Kalt-Fluorid-Tiegel im Hochdruckstahl. Arch. Eisenhütten., 1950, № 11/12.
52. Fischer W. A., Engelbrecht H. Die gleichzeitige Entschwefelung und Desoxydation von Stahlschmelzen. Stahl u. Eisen, 1955, № 2.
53. Самарин А. М., Теодоренко О. К. Исследование процесса декарбонизации в дуговых печах. Тр. БИИТЭ, 1940.
54. Goldman K. M., Derge G., Philbrook W. O. Effect of Si, Mn, P, Al, C, Ni and Cu on the mechanism of sulphur transfer across a slag-metal interface. J. of met., 1954, № 2.
55. D. C. Hilty, W. Crafts. Observation of sulphide and oxide formation in steel. Proceedings electric furnace steel conf. AIME, 1953.
56. Григорьев В. А. Влияние раскиснителей на процесс раскиснения слитка. Доклады работы. Моск. ин-т стали, 1953, № XXXI.
57. Fisher W. P., Roe W. P., Ellis J. P. Desulfurizing action of titanium in steels. J. of met., 1951, v. 3, № 2.
58. Austin W. W. Behavior of zirconium and titanium in steels with particular emphasis on the conservation of manganese. Blast Furnace & Steel Plant, 1952, v. 40, № 2.
59. Seltzer R. L., Beattie C. W. Grain structure of aluminum-killed low carbon steel sheets. J. of Met., 1954, № 2.
60. Beeghly H. F. Behavior of nitrogen and some of its compounds in steel. Anal. chem., 1952, 24, № 7.
61. Fast D. G. Erzeugung von reinem und absichtlich verunreinigtem Eisen und Untersuchungen an diesen Metallen. Stahl u. Eisen, 1952, № 2.
62. Самарин А. М., Самарин А. М. Влияние вакуума на свойства слитков. Доклады работы. Моск. ин-т стали, 1953, № 11.
63. Moore G. H. Preparation of metallic iron of high purity. J. of met., 1952, № 11.
64. Hopkins E. E., Jenkins G. C. H., Stone H. E. N. Production of high-purity iron and iron alloys on a 25 — lb. scale. J. of met., 1952, v. 3, № 4.
65. Hochmann J. Influence de la fusion sous vide sur les propriétés des ferres à 25% de chrome. Rev. metallurgie, 1951, v. 48, № 10.
66. Winkler O. Die Technik des Schmelzens und Gießens unter Hochvakuum. Stahl u. Eisen, 1953, № 20.
67. Hilty D. C. Relation between chromium and carbon in chromium steel refining. J. of met., 1949, № 2.
68. Research reaps rewards. Huge alloy plant to produce simplex ferrochrome, pure Cr and Mn. J. of met., 1952, № 7.
69. Mc Keechie B. K., Green D. W., Moore W. P. Vacuum melting improves alloy properties and workability. J. of met., 1954, № 12.
70. Moore J. H. Promises and problems posed by vacuum melting. J. of met., 1954, № 12.
71. Самарин А. М., Нехонда Ю. А. Влияние вакуума на свойства слитков. Доклады работы. Моск. ин-т стали, 1954, № 3.
72. Tiz A. Betriebliche Anwendung der Stahlgussung im Vakuum besonders bei grossen Schmiedestücken. Stahl u. Eisen, 1951, № 2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора	3
Введение	5
Глава I. Железо и кислород	8
Глава II. Раскислительная способность элементов	17
Глава III. Влияние элементов-раскислителей на активность кислорода, растворенного в жидком железе	44
Глава IV. Образование и удаление из жидкого металла частиц — продуктов реакций раскисления	69
Глава V. Повторное окисление стали	97
Глава VI. Взаимодействие элементов-раскислителей с серой и азотом	109
Глава VII. Раскисление стали в вакууме	125
Глава VIII. Направление и содержание дальнейших исследований	149
Литература	158

Александр Михайлович Славин
Физико-химические основы раскисления сталей
Утверждено к печати Институтом металлургии
Академии наук СССР

Редактор издательства В. С. Ржевников
Технический редактор Е. Е. Зеленкова

РИСО АН СССР № 3646 В. Сдано в набор 22.V. 1956 г.
Подп. в печать 14.VI. 1956 г. Формат бум. 60x90^{1/4}
Изм. д. 10/53 Ум. л. вкл. 0,3. Т-45460
Тираж 3000. Изд. № 1833. Тип. зан. 471.

Цена 7 р. 70 к.

Издательство Академии Наук СССР.
Москва, Подосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

7 p. 70 K.